

Thiago Andrade Vieira

**Redução eletroquímica do óxido de grafeno utilizando sistemas de análise  
por injeção em batelada**

Thiago Andrade Vieira

# **Redução eletroquímica do óxido de grafeno utilizando sistemas de análise por injeção em batelada**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de graduação em Bacharelado em Química Industrial da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para a obtenção de créditos na disciplina GQB056.

**Orientador:** Prof. Dr. Edson Nossol

**Universidade Federal de Uberlândia**

**Uberlândia**

**2019**

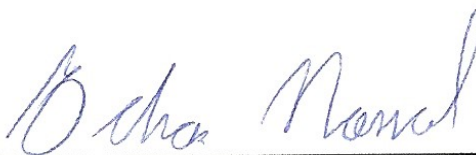
Thiago Andrade Vieira

**Redução eletroquímica do óxido de grafeno utilizando sistemas de  
análise de injeção em batelada**

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao  
curso de graduação em Bacharelado em Química  
Industrial da Universidade Federal de Uberlândia  
como requisito para a obtenção de créditos na  
disciplina GQB056.

**Orientador:** Prof. Dr. Edson Nossol

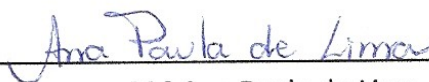
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Edson Nossol



Prof. Dr. Osmando Ferreira Lopes



M.ª Ana Paula de Lima

*Aos meus pais, Mara Helena e Ivo Jose, pelo  
esforço, paciência, amor, dedicação e cuidado.*

*Ao meu irmão, Ivo Neto, meu companheiro, de  
toda a vida*

*Aos meus amigos, que sempre me apoiaram, cada  
um à sua forma.*

## **Agradecimentos**

A minha mãe Mara Helena de Andrade, por todas as orações e mensagens diárias: carinho e preocupação, que nunca me abandonou e sempre cuidou de mim, mesmo de tão longe, fazendo da sua casa o porto seguro que sempre retorno.

Ao meu pai Ivo Jose Curcino Vieira, pelo exemplo eterno que me passa todos os dias, confiança, incentivo, papos de futebol e química que sempre me mantém na direção certa.

Ao meu irmão Ivo Neto, por me entender de maneira única e caminhar do meu lado por boa parte dessa jornada de tantos filmes, jogos e afins.

Ao meu orientador Edson Nossol, pela oportunidade concedida, orientação, conhecimentos, paciência e confiança, amizade e parceria.

Aos meus amigos Murilo e Silvia, por todo suporte no decorrer do trabalho.

Ao meu amigo Samuel e demais colegas de laboratório, pela paciência e ensinamentos ao longo desses anos de muita pesquisa.

A todos meus amigos de Uberlândia, seja fora ou dentro da UFU.

Aos meus colegas de curso, por me acolherem e me ajudarem em tantas formas possíveis.

A todos professores do Instituto de Química e também da UFU que me cederam ensinamentos e apoio ao longo dessa graduação.

Ao Instituto de Química da UFU, ao NUPE, a CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## Sumário

<b>Lista de Abreviaturas.....</b>	<b>1</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>2</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>3</b>
<b>Lista de Equações.....</b>	<b>3</b>
<b>Resumo.....</b>	<b>4</b>
<b>Palavras chaves.....</b>	<b>4</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>5</b>
<b>1 Introdução.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Nanomateriais de carbono.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1.1 Grafeno.....</b>	<b>6</b>
<b>1.2 Técnicas de obtenção do grafeno .....</b>	<b>8</b>
<b>1.2.1 Oxidação do grafite.....</b>	<b>10</b>
<b>1.3 Análise por Injeção em Batelada.....</b>	<b>14</b>
<b>2 Objetivos.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Objetivos Gerais.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>17</b>
<b>3 Parte Experimental.....</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Reagentes.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2 Preparação do óxido de grafeno.....</b>	<b>18</b>
<b>3.3 Redução eletroquímica do OG por BIA .....</b>	<b>19</b>
<b>3.4 Caracterizações.....</b>	<b>19</b>
<b>3.4.1 Difractometria de raios X.....</b>	<b>19</b>
<b>3.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho.....</b>	<b>19</b>
<b>3.4.3 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.4 Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis) .....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.6 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva.....</b>	<b>20</b>
<b>3.4.7 Voltametria cíclica.....</b>	<b>21</b>
<b>4 Resultados e discussões.....</b>	<b>22</b>
<b>4.1 Síntese do oxido de grafeno pelo método de hummers.....</b>	<b>22</b>
<b>4.2 Caracterização do grafite e do OG.....</b>	<b>22</b>

<b>4.2.1 Difratometria de raios X.....</b>	<b>22</b>
<b>4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho.....</b>	<b>24</b>
<b>4.2.3 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>25</b>
<b>4.2.4 Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis) .....</b>	<b>26</b>
<b>4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>27</b>
<b>4.3 Estudo do potencial na redução eletroquímica do OG.....</b>	<b>28</b>
<b>4.4 Redução do OG utilizando BIA.....</b>	<b>29</b>
<b>4.4.1 Caracterização do rGOs obtidos por BIA .....</b>	<b>31</b>
<b>5 Conclusões.....</b>	<b>33</b>
<b>6 Referencias bibliograficas.....</b>	<b>34</b>

## Lista de abreviaturas e símbolos

- OG: = Óxido de grafeno
- OGr = Óxido de grafeno reduzido
- CVD = Deposição química a vapor (*do inglês chemical vapor deposition*)
- BIA = Análise por injeção em batelada (*do inglês batch injection analysis*)
- DRX = Difratometria de raios X
- IV = Infravermelho
- $I_D/I_G$  = razão das intensidades das bandas D e G no espectro Raman dos materiais de carbono
- MEV = Microscopia Eletrônica de Varredura
- EDS = Espectroscopia de raios X por energia dispersiva (*do inglês energy dispersive X-ray spectroscopy*)
- CV = Carbono vítreo
- $I_{pc}$  = Densidade de corrente de pico catódica
- $I_{pa}$  = Densidade de corrente de pico anódica
- $\Delta E_p$  = Diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico
- Ag/AgCl = eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl saturado
- Ferri/Ferro = ferricianeto/ferrocianeto de potássio



## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Alótropos de carbono de baixa dimensão: fulereno, nanotubo de carbono e grafeno...	6
<b>Figura 2.</b> A estrutura atômica de uma superfície de grafeno onde $a_1$ , $a_2$ são vetores reticulados, $d$ é o vetor que une os dois átomos na célula elementar e $\sigma$ são as ligações híbridas $sp^2$ que permitem a ligação covalente entre átomos vizinhos. A célula unitária é destacada em amarelo....	7
<b>Figura 3.</b> Esquema de produção da abordagem <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> .....	8
<b>Figura 4.</b> Técnica de clivagem micromecânica (método da "Scotch-tape") para a produção de grafeno. A fita adesiva é usada para clivar as primeiras camadas de grafite de um cristal em massa do material. A fita com flocos de grafite é então pressionada contra o substrato de escolha.....	9
<b>Figura 5.</b> Esquema de uma configuração comum para a deposição química de vapor de grafeno.....	10
<b>Figura 6.</b> Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação do óxido de grafite, seguido da exfoliação para formação de folhas individuais de óxido de grafeno, seguido de redução para formação de grafeno (ou óxido de grafeno reduzido).....	10
<b>Figura 7.</b> Modelo de OG proposto por Lerf-Klinowski.....	11
<b>Figura 8.</b> Estrutura química do OGr.....	12
<b>Figura 9.</b> Método direto e indireto de redução eletroquímica do OG.....	14
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática da célula de análise por injeção em batelada.....	15
<b>Figura 11.</b> Etapas do sinal analítico antes e após a adição do analito.....	15
<b>Figura 12.</b> Difrátogramas de raios X do grafite e do OG.....	23
<b>Figura 13.</b> Espectros de infravermelho obtidos para a amostra de grafite e óxido de grafeno...	24
<b>Figura 14.</b> Espectros de espalhamento Raman obtidos para as amostras de grafite e óxido de grafeno.....	25
<b>Figura 15.</b> Espectro de UV-Vis da dispersão do óxido de grafeno.....	26
<b>Figura 16.</b> Imagens do grafite flake obtidas por meio de MEV com aumento de 25 (a) e 5 (b) mil vezes. Imagens do OG obtidas por meio de MEV com aumento de 25 (c) e 5 (d) mil vezes.....	27
<b>Figura 17 .</b> Imagens de espectroscopia de raios X por energia dispersiva para o grafite e o OG.....	28
<b>Figura 18.</b> Voltamograma cíclico obtido na faixa de potencial de -0,2 V até -1,8 V.....	28
<b>Figura 19.</b> Amperogramas nas concentrações de injeções de 0,1 (a) 0,5 (b) e 1,0 (c) $\text{mg mL}^{-1}$ de OG em -1.6 V.....	29

<b>Figura 20.</b> Amperogramas nos potenciais de 1,0, 1,2, 1,4 e 1,6 V com concentração de OG de 0,5 mg mL <sup>-1</sup> .....	30
<b>Figura 21.</b> Voltamogramas cíclicos dos OGrS sintetizados em diferentes concentrações em meio de KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> em um potencial de -1.6V (a). Voltamogramas cíclicos do OGr sintetizados em diferentes potenciais em meio de KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> em concentração de 0.5 mg mL <sup>-1</sup> (b)...	31
<b>Figura 22.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de ferri/ferro e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> para o CV e diferentes concentrações de injeções (a). Variação do $\Delta_{EP}$ (b).....	31
<b>Figura 23.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de ferri/ferro e KCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> para o CV e diferentes potenciais aplicados (a). Variação do $\Delta_{EP}$ (b).....	33

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Relação de reagentes utilizados no trabalho com suas respectivas fórmulas, pureza e fabricantes.....	18
<b>Tabela 2.</b> Valores de $2\theta$ e d002 para as amostras de grafite e óxido de grafeno.....	24
<b>Tabela 3.</b> Valores de posições da banda D e G e valores de relação $I_D/I_G$ .....	26

## Lista de Equações

<b>Equação 1.</b> Reação do permanganato de potássio com ácido sulfúrico e ácido fosfórico.....	22
<b>Equação 2.</b> Reação de formação do óxido de manganês.....	22
<b>Equação 3.</b> Reação do peróxido de hidrogênio com permanganato de potássio.....	22
<b>Equação 4.</b> Reação do peróxido de hidrogênio com óxido de manganês.....	22
<b>Equação 5.</b> Equação de Bragg.....	23

## Resumo

Este trabalho apresenta a síntese do óxido de grafeno utilizando-se o método de Hummers modificado. O material obtido foi caracterizado por diferentes técnicas, como difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e Raman, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, revelando a obtenção de um material contendo um número reduzido de folhas de óxido de grafeno, com uma superfície rugosa devido às interações entre grupos funcionais oxigenados, principalmente C=O, O-H, C-O e O-C-O, presentes entre as folhas e nas bordas. Também observou-se através das técnicas de caracterização que as etapas de oxidação e esfoliação do grafite para a obtenção do óxido de grafeno ocorreu com grande êxito, tendo em vista a ausência do pico em (002) no difratograma do material oxidado e o perfil do espectro Raman. Em um segundo momento, buscou-se desenvolver um novo método de redução eletroquímica, utilizando o sistema BIA, do óxido de grafeno sintetizado através do método de Hummers modificado. Nessa etapa foi avaliada a possibilidade de controlar o grau de redução do óxido de grafeno reduzido eletroquimicamente com as condições experimentais utilizadas na reação e a consequente influência nas propriedades eletroquímicas do material obtido. Esta relação foi constatada através de experimentos eletroquímicos feitos na presença da sonda de ferri/ferrocianeto de potássio e cloreto de potássio, que mostram que a concentração de injeção de 0,5 mg mL<sup>-1</sup> utilizando potenciais mais negativos apresentou os melhores valores de intensidade de corrente e diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico.

**Palavras chaves:** óxido de grafeno, Hummers, BIA, óxido de grafeno reduzido

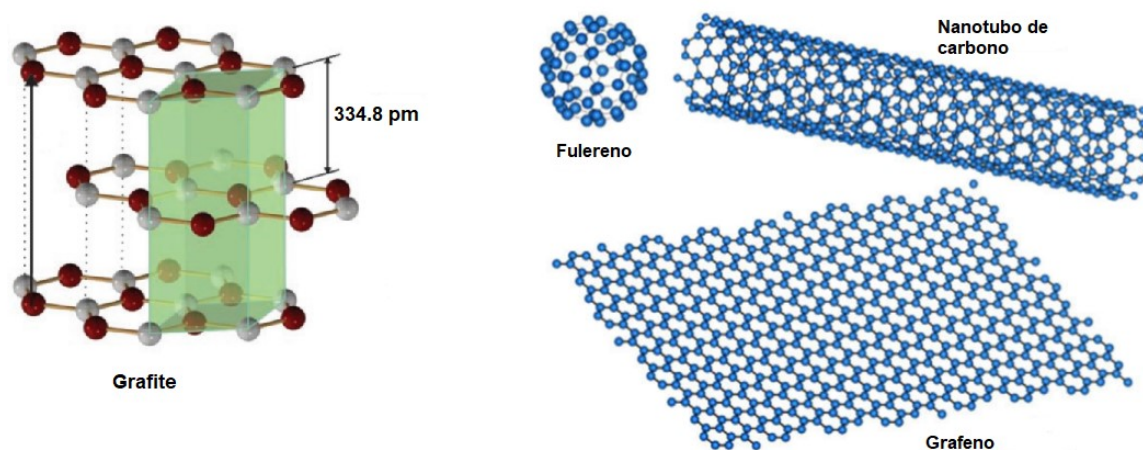
## Abstract

This paper presents the synthesis of graphene oxide using the modified Hummers method. The material obtained was characterized by different techniques, such as X-ray diffractometry, infrared and Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray spectroscopy by dispersive energy, revealing the obtaining of a material containing a reduced number of leaves graphene oxide, with a rough surface due to the interactions between oxygenated functional groups, mainly C = O, OH, C-O and O-C-O, present between the leaves and the edges. It was also observed through the characterization techniques that the steps of oxidation and exfoliation of the graphite to obtain the graphene oxide occurred with great success, considering the absence of the peak in (002) in the diffractogram of the oxidized material and the profile of the Raman spectrum. In a second moment, it was tried to develop a new method of electrochemical reduction, using the BIA system, of graphene oxide synthesized through the modified Hummers method. In this step the possibility of controlling the degree of electrochemically reduced reduction of graphene oxide with the experimental conditions used in the reaction and the consequent influence on the electrochemical properties of the obtained material was evaluated. This relationship was verified through electrochemical experiments carried out in the presence of the ferric/potassium ferrocyanide probe and potassium chloride, which show that the concentration of injection of  $0.5 \text{ mg mL}^{-1}$  using more negative potentials presented the best values of intensity of current and difference between the anode and cathodic peak potentials.

# 1 Introdução

## 1.1 Nanomateriais de carbono

Quando Lavoisier listou o carbono como um elemento químico, pela primeira vez há 220 anos, ele já havia identificado a versatilidade do carbono, mostrando que esse elemento era o componente de ambos diamante e grafite.<sup>1</sup> Desde então, mais alótropos de carbono foram relatados e uma grande parte da comunidade científica tem trabalhado decifrando as propriedades deste elemento, que pode adotar muitas estruturas, que vão desde o grafite,<sup>2</sup> até o grafeno,<sup>3</sup> nanotubos<sup>4</sup> e fulerenos<sup>5</sup> como ilustrado na Figura 1.



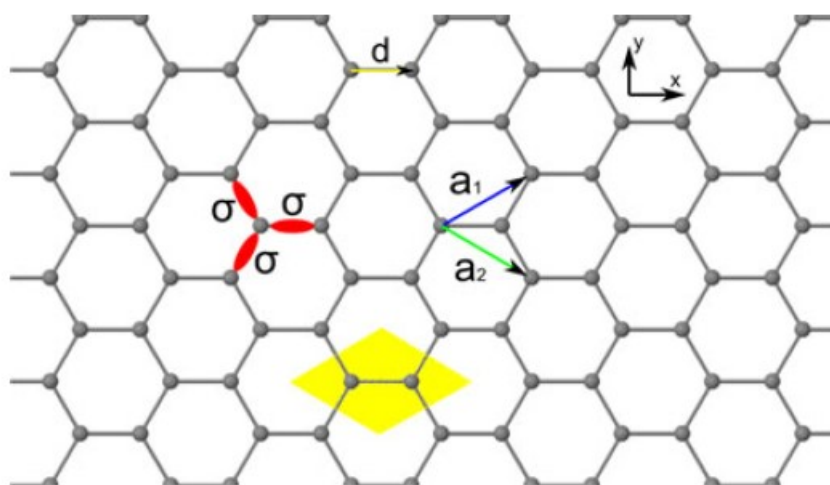
**Figura 1:** Alótropos de carbono de baixa dimensão: grafite, fulereno, nanotubo de carbono e grafeno.<sup>1,2</sup>

### 1.1.1 Grafeno

O termo grafeno surgiu em 1962, ano em que esse material foi observado de fato pela primeira vez pelos químicos alemães Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm, que o batizaram como grafeno devido à junção de grafite com o sufixo -eno relacionado as ligações duplas existentes.<sup>3</sup> No entanto, foi somente em 2004 que o grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez pelos pesquisadores Geim e Novoselov da Universidade de Manchester,<sup>3</sup> por meio da esfoliação de pequenas placas de grafite pirolítico para a obtenção de camadas individuais de grafeno. Através da obtenção do grafeno na forma livre, juntamente com as propriedades observadas para esse material, ambos os cientistas receberam o prêmio Nobel de Física no ano de 2010.<sup>6</sup>

Sendo assim, é possível perceber que outros materiais também a base de carbono, mas com diferentes dimensionalidades, possuem o grafeno em sua estrutura, por exemplo, o grafite,

que é um material tridimensional (3D).<sup>7</sup> O grafeno pode ser descrito como um arranjo bidimensional (2D) de uma única camada de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ , análogo à face de uma colmeia. A Figura 2, apresenta a estrutura do grafeno, onde anéis hexagonais ligados entre si por meio de ligações  $\sigma$  com outros três átomos de carbono vizinhos, proporcionando a esse material uma dureza nunca antes alcançada por nenhum outro material.<sup>8</sup> A ligação  $\pi$  deslocalizada, resultante do tipo de hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura do grafeno, é responsável pela alta condutividade elétrica.<sup>9</sup>



**Figura 2.** A estrutura atômica de uma superfície de grafeno onde  $a_1$  e  $a_2$  são vetores reticulados,  $d$  é o vetor que une os dois átomos na célula e  $\sigma$  são as ligações híbridas  $sp^2$  que permite a ligação covalente entre átomos vizinhos. A célula unitária é destacada em amarelo.<sup>10</sup>

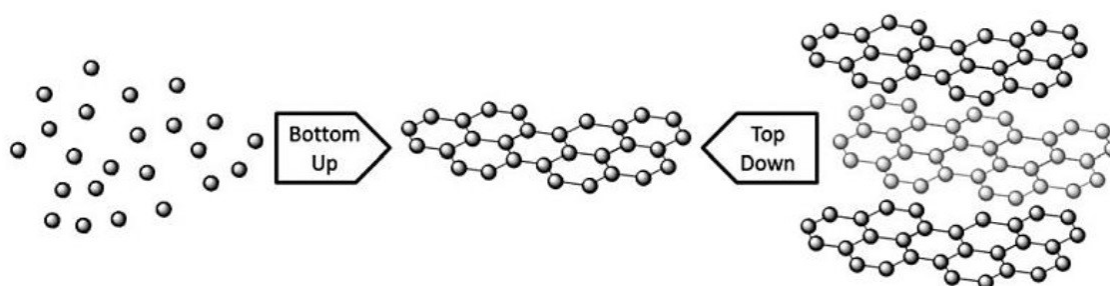
É possível entender o porquê do grafeno ser bastante estudado pela comunidade científica, ao olhar para as propriedades físicas medidas. Como uma única camada de átomos de carbono, o grafeno é o material mais fino conhecido, impermeável aos gases,<sup>11</sup> mais forte que o aço (módulo de Young de 1 TPa),<sup>8</sup> alta condutividade térmica a temperatura ambiente (até  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).<sup>12</sup> O grafeno também tem uma área superficial extremamente alta, com um valor teórico de  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , elevada transmitância (97,7%), e uma excelente condutividade elétrica, com alta mobilidade de cargas a temperatura ambiente ( $23000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).<sup>13</sup>

Uma ampla gama de aplicações para o grafeno tem sido propostas com base na multiplicidade de propriedades proeminentes discutidas acima. A quantidade e a forma do grafeno necessária varia de acordo com a aplicação, enquanto algumas aplicações, como eletrodos transparentes e sensores requerem filmes finos de grafeno, outras aplicações como dispositivos de armazenamento de energia (como baterias e supercapacitores) e compósitos poliméricos exigem quantidades relativamente grandes de folhas de grafeno.<sup>14</sup> Além disso, a

importância de usar grafeno de alta qualidade irá variar com o tipo de aplicação, por exemplo, nenhuma melhora notável na atividade eletroquímica foi observada passando de poucas camadas para monocamada grafeno,<sup>15</sup> e defeitos no material são pensados tanto para melhoras eletroquímicas,<sup>16</sup> quanto para armazenamento de hidrogênio.<sup>14</sup> O progresso no uso de grafeno em transistores,<sup>17</sup> dispositivos de armazenamento de energia,<sup>18</sup> eletrodos,<sup>19</sup> tintas,<sup>20</sup> compósitos poliméricos<sup>21</sup> e sensores<sup>22</sup> também já foram revistos ou discutidos.

## 1.2 Técnicas de obtenção do grafeno

A obtenção de grafeno pode ser dividida em duas abordagens principais, *top-down* e *bottom-up*. A primeira envolve a separação das camadas empilhadas de grafite para produzir folhas de grafeno individuais ou pequenos empilhamentos, enquanto os métodos *bottom-up* envolvem sintetizar o grafeno partindo de moléculas de carbono simples, como metano e etanol. O esquema genérico de ambos os métodos está representado na Figura 3.

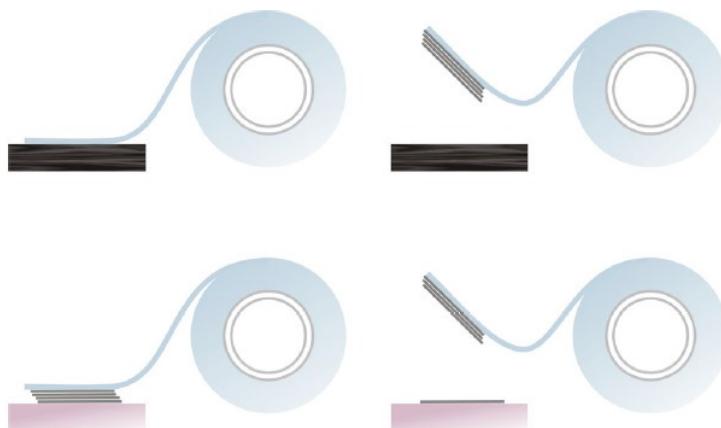


**Figura 3.** Esquema de produção da abordagens *top-down* e *bottom-up*.<sup>14</sup>

Após a descoberta do grafeno na sua forma “livre” iniciou-se uma espécie de “corrida do ouro”,<sup>23</sup> no qual vários pesquisadores começaram a estudar esse novo material, aumentando de forma significativa as possibilidades de obtenção do mesmo. Dentre os processos que se destacam na sua obtenção, encontram-se os de **top-down**: método de peeling<sup>3</sup> e o método de esfoliação do grafite bulk, que é constituído por sucessivas etapas de oxidação, esfoliação e redução de folhas de grafite.<sup>24, 25</sup> E os de **bottom-up**: o método de deposição química a vapor (CVD).<sup>26, 27</sup>

O método de peeling, também é conhecido como “método da Scotch-tape”, onde faz-se a esfoliação mecânica de flocos de grafite. Assim, finas camadas de grafite são extraídas com o auxílio da fita. Esse mecanismo está demonstrado no esquema da Figura 4, sendo possível a obtenção de folhas de grafeno, que então são transferidas para outros substratos. Desde o isolamento do grafeno, outros materiais 2D, que antes eram considerados termodinamicamente

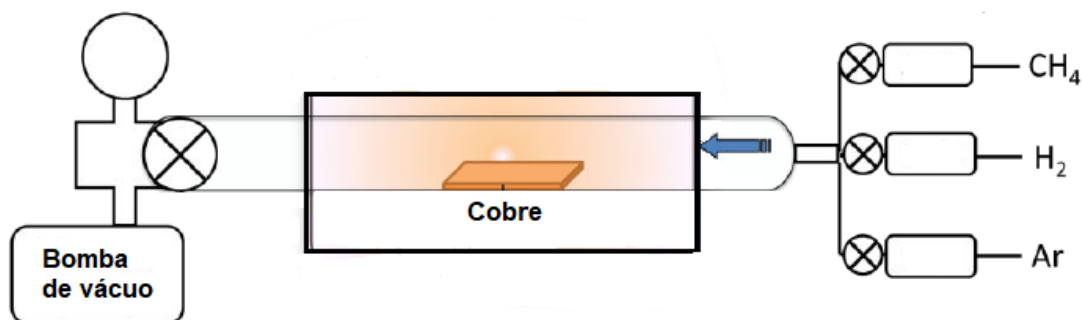
instáveis e impossíveis de existirem nessa dimensionalidade a condições ambiente foram obtidos, por exemplo, folhas únicas e bidimensionais de BN, NbSe<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub>.<sup>28</sup> Sendo assim, é bem provável que qualquer material 3D que possua estrutura lamelar possa ser exfoliado para a obtenção de suas formas bidimensionais de camada única. Apesar de possibilitar a obtenção de grafeno de elevada qualidade cristalina, o método da Scotch-tape não permite a fabricação em grande escala e nem o controle de tamanho das folhas.



**Figura 4.** Técnica de clivagem micromecânica (método da "Scotch-tape") para a produção de grafeno. A fita adesiva é usada para clivar as primeiras camadas de grafite de um cristal em massa do material. Depois a fita com flocos grafite é então pressionada contra o substrato de escolha.<sup>29</sup>

A deposição de vapor químico usando substratos de metal de transição tem sido considerado um método viável para produção de monocamadas ou grafeno multicamadas. Grafeno crescidos em substratos Ni,<sup>30</sup> Pd,<sup>31</sup> Ru,<sup>32</sup> Ir,<sup>33</sup> e Cu,<sup>34</sup> foram demonstrados nos últimos anos. A técnica de CVD usando o cobre é uma das mais vantajosas para a produção do grafeno de camada única, devido principalmente à baixa solubilidade do carbono no cobre, que leva a um processo auto-limitado.<sup>34</sup> A Figura 5 demonstra um esquema de um arranjo experimental de CVD, que é comumente empregado para produzir grafeno de camada única por catalisadores de Cu ou Ni.



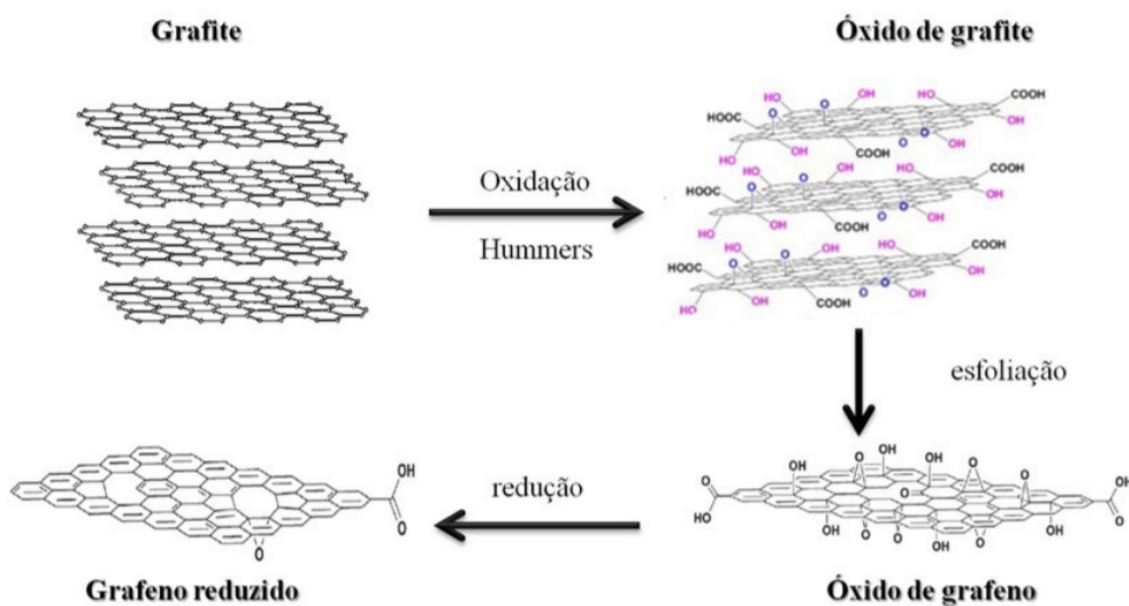


**Figura 5.** Esquema de uma configuração comum para a deposição química de vapor de grafeno.<sup>7</sup>

Basicamente, esse método consiste em um forno tubular para aquecimento de alta temperatura, câmara de vácuo de quartzo, um sistema de controle de vácuo e pressão para ajuste das condições de crescimento e vários controladores de fluxo de massa (MFC) para fornecer carbono e gases reagentes.

### 1.2.1 Oxidação do grafite

Devido ao rendimento elevado, obtenção de grafenos de multicamadas, fácil processabilidade do material final e relativo baixo custo, o método de esfoliação do grafite *bulk* é um dos mais utilizados para a obtenção do grafeno. A Figura 06 apresenta as características do esquema geral deste processo:

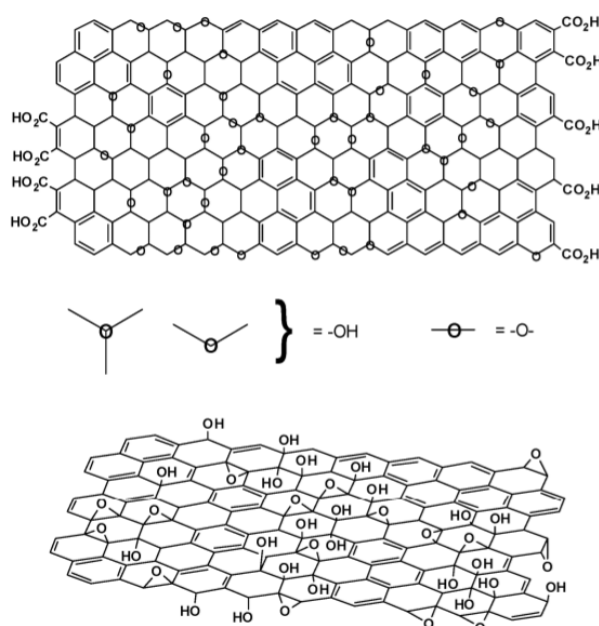


**Figura 6.** Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação do óxido de grafite, seguido da exfoliação para formação de folhas individuais de óxido de grafeno, seguido de redução para formação de grafeno (ou óxido de grafeno reduzido).<sup>35</sup>

Nesta etapa o grafite é oxidado através de métodos químicos e/ou térmicos, obtendo como produto final o óxido de grafite, onde átomos de carbono  $sp^2$  são oxidados a  $sp^3$ , e vários grupamentos funcionais oxigenados (carbonilas, carboxilas, hidroxilas e epoxilas) são adicionados à estrutura do material. O método mais comum para essa etapa é denominado método de Hummers-Offeman.<sup>36</sup> Este método consiste basicamente na geração do agente oxidante  $Mn_2O_7$  através da reação entre  $H_2SO_4$  e  $KMnO_4$ .<sup>37</sup>

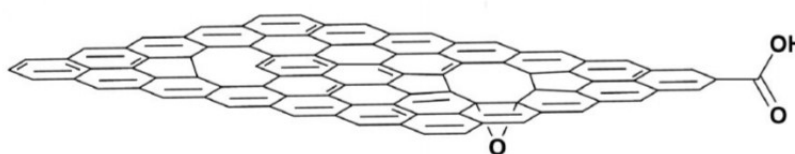
Existem na literatura algumas variações nessa etapa, como por exemplo, mudanças dos agentes oxidantes e nas suas proporções, presença de agentes intercaladores ou variações nas condições de reação.<sup>24, 25, 38, 39</sup> As variações possíveis nestas etapas levam ao óxido de grafite com diferentes graus de oxidação, além de diferentes tamanhos de folhas.

Após sua obtenção, o OG é disperso através da separação de suas folhas bidimensionais, comumente através do uso de técnicas sonoquímicas, além de técnicas como micro-ondas, onde o produto final consiste em dispersões de óxido de grafeno (OG). O efeito da oxidação e dispersão das folhas de OG causa uma diminuição na razão C/O, que para este material é comumente atribuída a uma razão de 2/1. A Figura 7 ilustra as variações do modelo de Lerf-Klinowski,<sup>37</sup> indicando ambiguidade em relação à presença ou ausência de ácidos carboxílicos na periferia da base plano das plaquetas gráficas de OG com os grupamentos oxigenados ligados a elas. Na qual foram propostos utilizando espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).



**Figura 7.** Modelos de OGs propostos por Lerf-Klinowski.<sup>37</sup>

É necessário reduzir o OG para recuperar as características do grafeno primitivo. Devido às diferenças entre o grafeno primitivo e o produto da redução do óxido de grafite, este último é chamado de óxido de grafeno reduzido (OGr). O OGr ainda não possui todas as características do grafeno primitivo, pois após a redução restam alguns grupos funcionais oxigenados e defeitos na estrutura do plano basal de carbono, como mostrado na figura 8. Existem várias rotas propostas na literatura para a redução do GO: química, térmica, fotocatalítica e eletroquímica.<sup>40</sup>



**Figura 8.** Estrutura química do OGr<sup>41</sup>

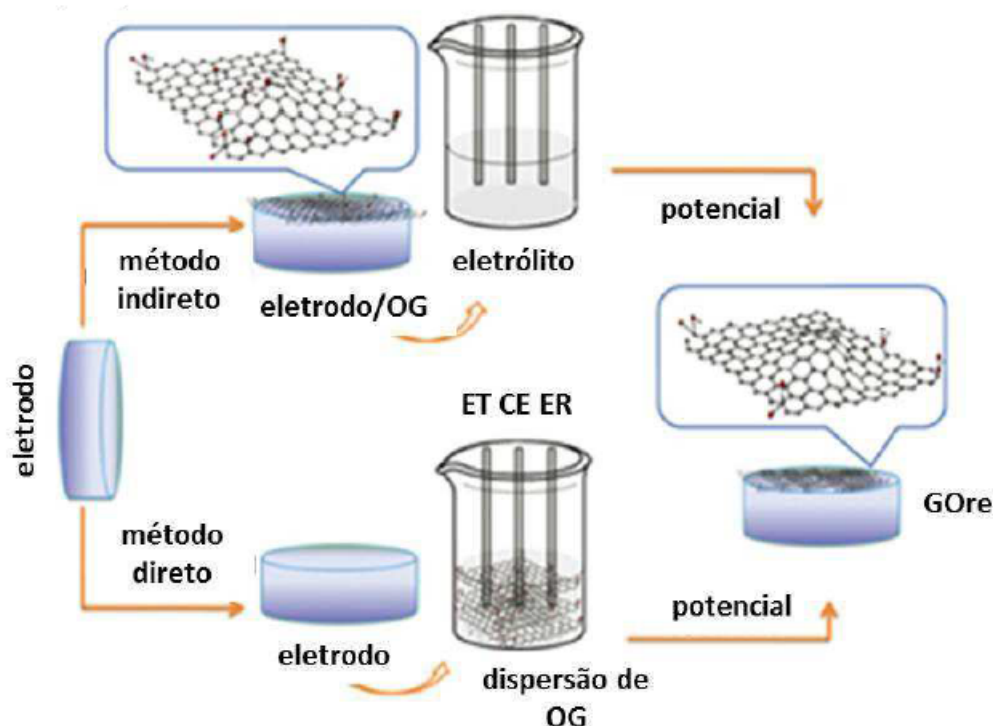
Na redução química é utilizado agentes redutores como: hidroquinona,<sup>42</sup> boro hidreto de sódio,<sup>43</sup> hidrato de hidrazina,<sup>44</sup> vapor de hidrazina,<sup>45</sup> ou hidrazina com amônia,<sup>46</sup> onde o OG é desoxigenado e o OGr é obtido. No entanto, estes agentes redutores, particularmente a hidrazina, são tóxicos, e o uso deles deve ser realizado com extremo cuidado e com quantidade minimizada.<sup>47</sup> Além disso, o uso excessivo de agentes redutores podem contaminar o produto resultante, isto é, o OGr.<sup>40</sup>

A redução térmica do OG em OGr tem um mecanismo complicado devido aos estágios consecutivos de evaporação de água, remoção de grupos contendo oxigênio e decomposição de carbono no plano basal. Existem numerosos estudos sobre a redução térmica do OG em diversas atmosferas de aquecimento, tais como nitrogênio,<sup>48, 49</sup> argônio,<sup>50, 51</sup> vácuo,<sup>52</sup> hidrogênio<sup>53</sup> e ar ambiente.<sup>54</sup> A temperatura de aquecimento desempenha um papel importante na remoção de átomos de oxigênio no OG. Análise da composição revela que a relação C/O pode mudar de cerca de 2:1 para mais de 13:1 a uma temperatura superior a 750 °C, mas inferior a 7:1 se a temperatura for inferior a 500 °C. Além disso, Gao et al.<sup>55</sup> descobriram que a hidroxila pode ser eliminada completamente se a temperatura é superior a 650 °C, mas a carbonila requer um tratamento térmico até 1700 °C para desaparecer. Vários grupos contendo oxigênio possuem diferentes graus de estabilidade térmica, daí essa temperatura precisa ser considerada para remover completamente cada grupo. Adicionalmente, a morfologia do OG também tem efeitos consideráveis no processo de redução térmica. . Pan et al.<sup>56</sup> observaram uma taxa de

decomposição mais rápida no filme OG em comparação com o pó, devido à melhor transferência de calor entre os filmes finos.<sup>57</sup>

O processo de redução eletroquímica, que foi o escolhido para ser utilizado nesse trabalho, pode ser realizado utilizando diferentes técnicas, como voltametria cíclica<sup>58, 59</sup>, voltametria de varredura linear<sup>60</sup> e amperometria.<sup>60</sup> Normalmente, uma solução tampão de fosfato<sup>59</sup> é usada como suporte ou tampão eletrolítico com a dispersão de OG. No entanto, outros eletrólitos, como NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,<sup>61, 62</sup> foram relatados como eletrólitos de suporte. A seleção do potencial de redução e tempo apropriados são cruciais para a redução completa do OG à OGr. Verifica-se que quanto mais negativo o potencial maior a taxa de redução do OG.<sup>63</sup> O fato é que alguns grupos funcionais dificilmente são reduzidos e remanescem na estrutura, como os epóxidos e hidroxilas (redução em valores mais negativos que -1,5 V), e os que reduzem, como as carbonilas (-1,3 V), podem deixar defeitos no plano. Quando aplicamos valores mais negativos que -1,5 V pode-se levar a evolução de bolhas de gás hidrogênio oriundos da redução da água, que por sua vez cria uma barreira física que impede as folhas de OG de se aproximarem do eletrodo de trabalho para completar o processo de redução eletroquímica.<sup>63</sup>

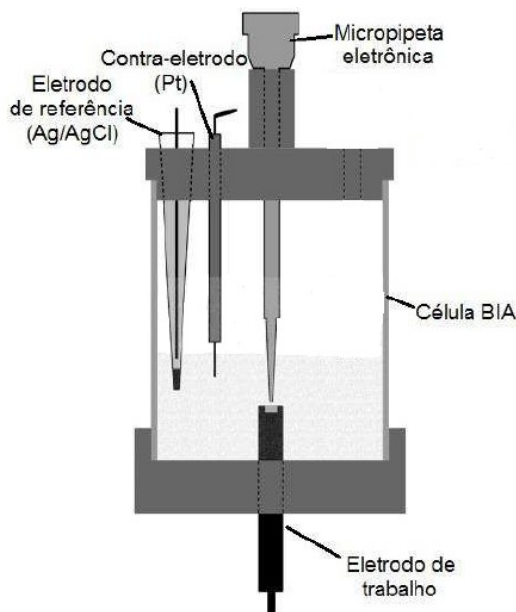
A literatura relata o uso de duas estratégias para síntese eletroquímica do óxido de grafeno reduzido. A primeira envolve a preparação de uma dispersão de OG, gotejamento sobre o eletrodo e posterior redução eletroquímica, por meio de diferentes técnicas. Na segunda, a síntese eletroquímica de OGr ocorre por meio de eletrodos imersos diretamente em uma dispersão de OG.<sup>64</sup> Esses dois métodos estão ilustrados na Figura 9:



**Figura 9.** Método direto e indireto de redução eletroquímica do OG.<sup>64</sup>

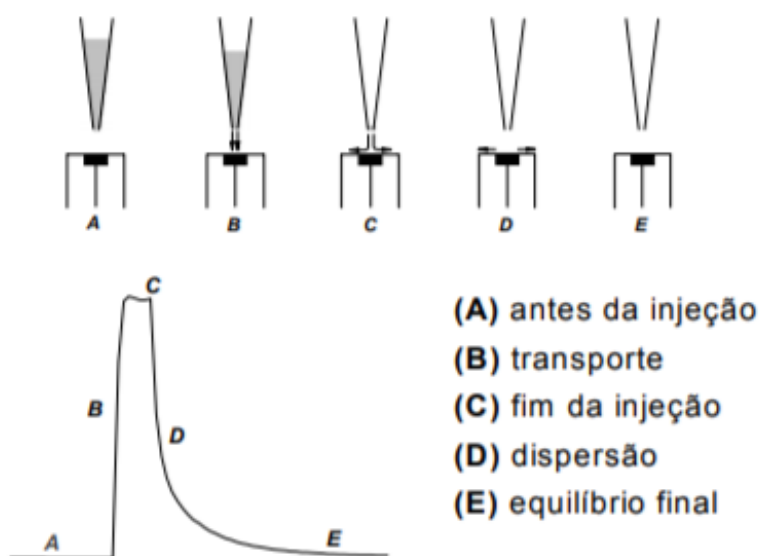
### 1.3 Análise por Injeção em Batelada

Neste trabalho pretende-se desenvolver um método inédito e inovador para a preparação de filmes de OGr através do método eletroquímico conhecido como análise por injeção em batelada (BIA). A célula BIA é constituída por um tubo de vidro no qual na sua parte inferior contém uma peça de PVC (tampa) fixada firmemente para evitar quaisquer tipos de vazamentos. Esta tampa possui um orifício central onde é posicionado o eletrodo de trabalho, posição está em que o eletrodo de trabalho encontra-se invertido em relação à posição normalmente utilizada em células eletroquímicas, em uma configuração chamada de “wall jet”, no qual as soluções de análise são injetadas diretamente na superfície do eletrodo de trabalho. Nesta configuração é possível ajustar a distância entre a micropipeta e o eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência e o contra eletrodo são posicionados em outros dois orifícios na parte superior da célula. O esquema da célula pode ser observado na Figura 10.<sup>65</sup>



**Figura 10.** Representação esquemática da célula de análise por injeção em batelada.<sup>66</sup>

Na figura a seguir é possível observar as etapas da aquisição do sinal analítico no sistema BIA, na qual a amostra é injetada diretamente na superfície de um eletrodo. Antes da injeção (A), é possível observar uma corrente constante referente ao eletrólito suporte. No início da injeção (B), existe o aumento instantâneo da corrente, referente à reação redox do analito (oxidação ou redução) transportado mecanicamente com o uso de micropipeta eletrônica até a superfície do eletrodo de trabalho. No final da injeção (C), é alcançado um valor máximo de corrente que permanece constante durante um pequeno intervalo de tempo. E após o fim da injeção (D), existe uma forte queda na corrente.



**Figura 11.** Etapas do sinal analítico antes e após a adição do analito.<sup>65</sup>

Depois do processo de dispersão (E), o analito começa a ser diluído pelo eletrólito suporte (difusão devido ao gradiente de concentração) até que se restabeleçam as condições iniciais do equilíbrio existente antes da injeção. Esse sistema apresenta várias características desejáveis, como a utilização de pequenos volumes de amostra, alta sensibilidade, baixo custo, simplicidade e possibilidade de desenvolvimento de procedimentos com características portáteis.<sup>67, 68</sup>

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivos Gerais**

O presente trabalho visa sintetizar o OG partindo do óxido de grafite sintetizado utilizando o método de Hummers melhorado e apresentar um método inédito para a redução eletroquímica do OG através da injeção por batelada, com posterior caracterização por técnicas estruturais, espectroscópicas e microscópicas. Também objetiva-se demonstrar como o grau de redução do OGr pode influenciar em suas propriedades eletroquímicas.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Síntese do OG a partir do método de Hummers melhorado.
- Caracterização do OG sintetizado, através das técnicas de difratometria de raios X, espectroscopias Raman, UV-Vis, e na região do infravermelho, e microscopia eletrônica.
- Redução eletroquímica do OG utilizando o sistema BIA.
- Caracterização eletroquímica do OGr por voltametria cíclica.



### 3 Parte Experimental

#### 3.1 Reagentes

Os reagentes foram utilizados da forma que foram recebidos dos fabricantes. A água destilada foi obtida de um sistema de purificação Milli-Q-MilliRho e utilizada para preparar todas as soluções aquosas. A Tabela 1 mostra os reagentes utilizados juntamente com suas informações relacionadas a pureza e fornecedor.

**Tabela 1.** Relação de reagentes utilizados no trabalho com suas respectivas fórmulas, pureza e fabricantes.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Permanganato de potássio	$\text{KMnO}_4$	Quimis	99
Grafite	C	Sigma Aldrich	99
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2$	Vetec	29
Ácido fosfórico	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Vetec	85
Ácido sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Synth	95-98
Ácido clorídrico	HCl	Vetec	37,5
Hidrogênio fosfato de sódio	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	Sigma Aldrich	99
Álcool Etílico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Vetec	99,8
Hidroquinona	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	Vetec	99
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Synth	99
Ferrocianeto de potássio	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Synth	99
Cloreto de potássio	KCl	Synth	99

#### 3.2 Preparação do óxido de grafeno

Na preparação do óxido de grafeno a partir do grafite em flocos foi utilizado o método de Hummers modificado.<sup>69</sup> Nesse sistema uma mistura 9:1 de ácidos concentrados de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  /  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (360: 40 mL) foi adicionada a uma mistura contendo 1,5 g de grafite em flocos e 18,0 g de  $\text{KMnO}_4$ . A reação foi então aquecida a 50 °C e agitada durante 12 h. Esse sistema foi

resfriado à temperatura ambiente adicionada a uma solução contendo 400 mL de água gelada e 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%). O material resultante foi centrifugado (9000 rpm por 10 min) e o sobrenadante foi decantado. O restante do material sólido foi então lavado em sucessão com 200 mL de água (3x), HCl a 30% e etanol. O sólido obtido foi seco em estufa a 60°C por 24 h. A amostra foi armazenada em dessecador a vácuo.

### **3.3 Redução eletroquímica do OG por BIA**

As medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato AutoLab PGSTAT 302 interfaceado a um computador por meio do software NOVA (versão 1.1). Primeiramente, dispersões de diferentes concentrações OG (0,1, 0,5 e 1.0 mg mL<sup>-1</sup>) em Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,01 mol L<sup>-1</sup>) foram preparadas através de sonicação por 10 min em um equipamento de ultrassom de banho (Quimis Q335). Aliquotas de 200 uL das dispersões de OG foram adicionadas ao sistema BIA usando uma micropipeta eletrônica Eppendorf (Multipette® stream) na velocidade de 16,5 µL s<sup>-1</sup>) usando uma ponteira Combitip® de 1 mL. A célula BIA utilizada no trabalho foi construída em laboratório. Nesta célula, o carbono vítreo (CV) foi fixado na sua parte inferior. O eletrodo de referência de Ag/AgCl também foi confeccionado em laboratório.<sup>70</sup> Como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de platina. Para a redução eletroquímica do OG por amperometria foram estudados os potenciais de -1.0, -1.2, -1.4 e -1.6 V.

### **3.4 Caracterizações**

#### **3.4.1 Difratometria de raios X**

Para estudar o tipo de estrutura e o grau de cristalinidade das amostras sintetizadas, medidas de difratometria de raios X (DRX) foram obtidas em um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, usando radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com tensão 40 kV e 30 mA em um intervalo de 5 a 60° no modo 2 $\theta$ , com passo de 2°/minuto e com acumulação de 1s/ponto. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

#### **3.4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho**

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, na região compreendida entre 4000 e 300 cm<sup>-1</sup>. As análises das amostras foram feitas no estado sólido,

com a utilização do acessório de Refletância Total Atenuada (ATR) com cristal de diamante. O espectrofotômetro utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### **3.4.3 Espectroscopia Raman**

Os espectros vibracionais de espalhamento Raman foram obtidos em um microscópio LabRAM HR Evolution da Horiba Scientific, a partir do software LabSpec 6. O laser utilizado foi o de  $\text{Ar}^+$  (532 nm) com uma incidência de 25% em relação a faixa de 4000 a  $250\text{ cm}^{-1}$ . As medidas com as amostras em estado sólido foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores - UFU.

### **3.4.4 Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis)**

Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos através de um espectrofotômetro UV-2501 BC (Shimadzu) equipado com esfera de integração ISR 240A e programa UVPC. As varreduras foram realizadas entre 200 e 800 nm. O equipamento utilizado pertence ao Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) localizado no Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais (LAFOT-CM) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### **3.4.5 Microscopia eletrônica de varredura**

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram adquiridas em um equipamento microscópio Vega 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários. Este equipamento está locado no laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de química da Universidade Federal de Uberlândia. As amostras foram dispersas em etanol utilizando um ultrassom de banho da EcoSonics por 5 minutos, depositadas sobre um substrato de silício, e secas em uma estufa Quimis a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 1 hora.

### **3.4.6 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva**

Os espectros de raios X por energia dispersiva (EDS) foram adquiridos em um equipamento modelo INCA X-ACT Oxford acoplado a um microscópio Vega 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários. Este equipamento está locado no laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de química da Universidade Federal de

Uberlândia. As amostras passaram pelo mesmo processo de deposição usado nas medidas de MEV.

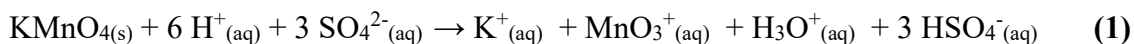
#### **3.4.7 Voltametria cíclica**

O comportamento eletroquímico dos diferentes materiais foram investigados por meio de voltametria cíclica (VC) realizada com KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em janela de potencial de -0,2 a -1,8 V e velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. E K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 0,1 mmol L<sup>-1</sup> com KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em janela de potencial de -0,3 a 0,8 V e velocidade de varredura de 0,5 mV s<sup>-1</sup>.

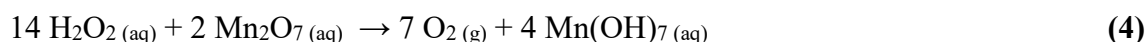
## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers:

No método de Hummers modificado, mistura-se pó de grafite com  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{KMnO}_4$ , que consiste basicamente na geração do agente oxidante  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , de acordo com as reações a seguir:



O tempo total para que a reação ocorra por completo é de 12 h. Depois foi adicionado  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30% lentamente, onde a cor muda de verde para amarelo. As equações a seguir mostram o que ocorre durante esse processo:



A água oxigenada reage com o excesso de permanganato de potássio e óxidos de manganês para produzir gás oxigênio que será usado na oxidação do grafite e para formar compostos mais solúveis em água. O oxigênio produzido reage com o grafite produzindo alguns grupos funcionais tais como o epóxi, hidroxilas, carbonilas e carboxilas. Esses grupos funcionais ficam entre as camadas do grafite, provocando um distanciamento entre as camadas, produzindo o óxido de grafeno.<sup>37, 71</sup>

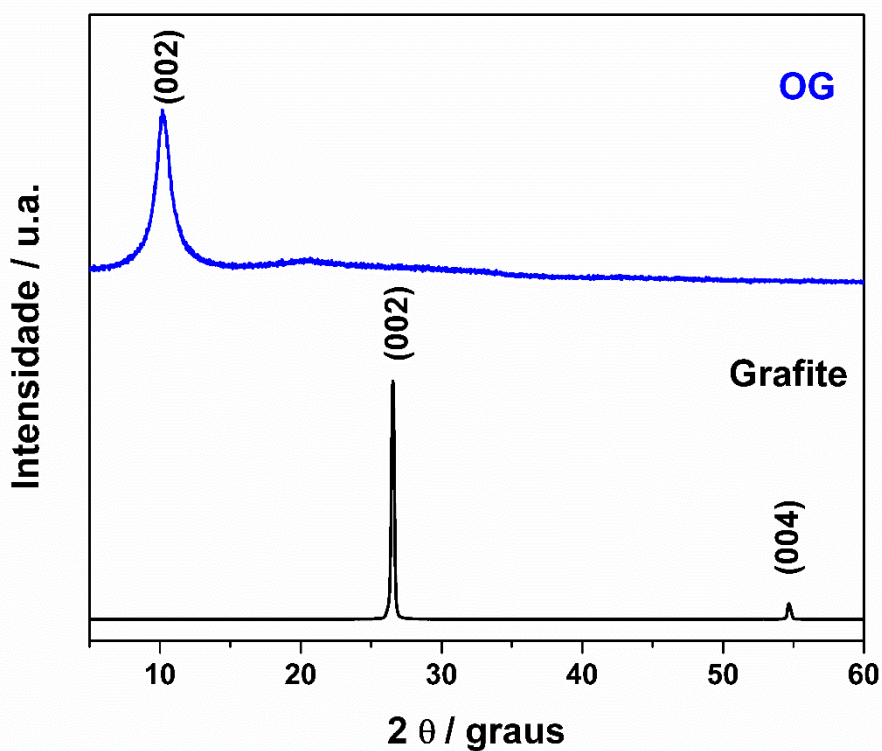
### 4.2 Caracterização do grafite e do GO

#### 4.2.1 Difratometria de raios X

Nessa etapa serão discutidas a caracterização do grafite e do óxido de grafeno produzido de método de Hummers melhorado.

Após a síntese do OG, a amostra foi submetida a análise por DRX para comparação com o grafite. A Figura 12 mostra os difratogramas das amostras de grafite em pó e do OG sintetizado pelo método de Hummers. A partir da Figura 12 pode ser observado que o difratograma do grafite possui um pico característico em  $2\theta = 26,5^\circ$  (002), e que após o processo de oxidação se desloca para a posição  $2\theta = 10,1^\circ$  (002). Isto está diretamente associado a um

aumento no espaçamento interlamelar ( $d_{002}$ ), mostrando deste modo que ocorreu uma mudança na estrutura cristalina do pó de grafite de partida, ou seja, um aumento na distância entre as camadas devido a presença de grupos oxigenados entre as folhas de grafite. Pode-se observar também no difratograma do grafite o pico em  $2\theta = 54,6^\circ$ . Referente ao plano (004).



**Figura 12.** Difratogramas de raios X do grafite e do OG.

A caracterização por difração de raios X forneceu dados que permitiram o cálculo da distância entre os planos (002) das amostras de grafite e óxido de grafeno resultante da síntese em estudo, utilizando-se a equação de Bragg, conforme apresentada a seguir:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (5)$$

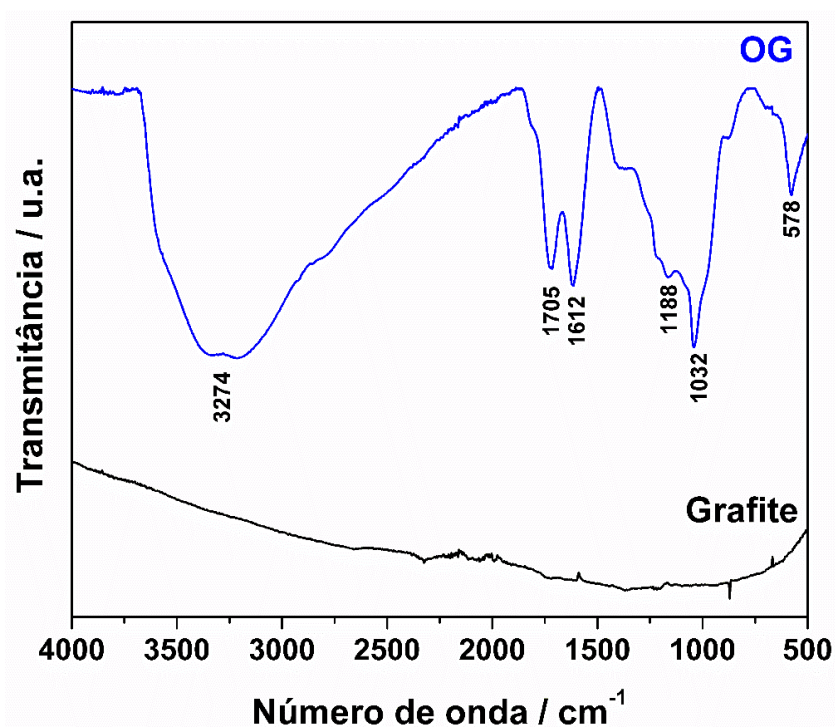
Onde  $d$  é a distância interplanar no cristal,  $\sin \theta$  é o ângulo entre o vetor de onda incidente e os planos cristalinos da amostra e  $\lambda$  (1,54 Å) é o comprimento de onda da radiação incidente. O valor nos difratogramas de raios X aqui estudado abrangeu o ângulo  $2\theta$  igual a  $26,5^\circ$  para o grafite e  $10,1^\circ$  para o óxido de grafeno. Os dados são mostrados na Tabela 2:

Amostra	$2\theta$	$d_{002}$ / nm
Grafite	$26,5^\circ$	0,36
Óxido de grafeno	$10,1^\circ$	0,87

**Tabela 2.** Valores de  $2\theta$  e  $d_{002}$  para as amostras de grafite e óxido de grafeno

#### 4.2.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

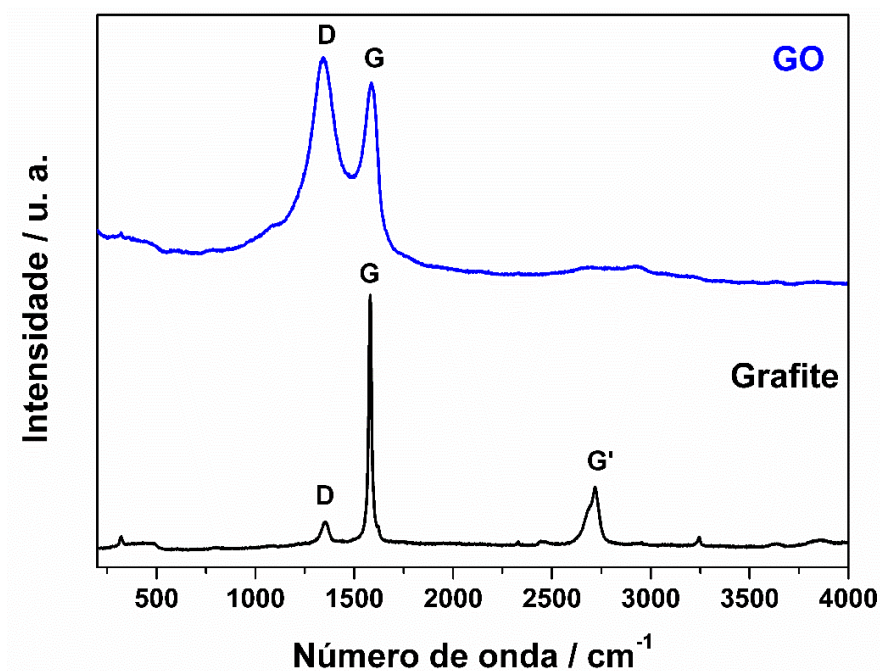
A amostra foi também caracterizada por IV. A Figura 13 apresenta o espectro relativo ao OG. Nota-se no espectro a presença de uma série de bandas referentes a modos de estiramento e deformação resultantes do processo de oxidação do grafite, onde as principais bandas observadas são as seguintes: estiramento da ligação de OH em  $3274\text{ cm}^{-1}$  referentes à água absorvida na estrutura do óxido, estiramento da ligação C=O em ácidos carboxílicos em  $1705\text{ cm}^{-1}$ , estiramento das ligações C-O-C em epóxidos em  $1188\text{ cm}^{-1}$ , deformação angular de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  absorvidas em  $1612\text{ cm}^{-1}$  e estiramentos C-O em  $1032$  e  $578\text{ cm}^{-1}$ .<sup>72, 73</sup> As bandas referentes ao estiramento de OH também podem ser atribuídas a presença de hidroxilas nas folhas do GO. O espectro do grafite não apresenta modos vibracionais uma vez que suas ligações C=C da rede de carbonos  $\text{sp}^2$  não promovem dipolos e são pouco intensas no IV.



**Figura 13.** Espectro de infravermelho obtidos para a amostra de óxido de grafeno.

### 4.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica amplamente utilizada para detectar pequenas mudanças nas propriedades vibracionais dos materiais carbonáceos. A Figura 14 mostra os espectros Raman das amostras de grafite e OG. Através dos espectros foi possível notar primeiramente a presença de bandas características de materiais gráfiticos, tais como as bandas D, G e G'. A banda D, normalmente centrada em aproximadamente  $1350\text{ cm}^{-1}$  é comumente associada a falhas na estrutura gráfitica (ligações  $\text{sp}^3$ ) e ao efeito de borda, no qual as bordas apresentam ligações incompletas elevando ainda mais a intensidade dessa banda.<sup>74</sup> A banda G, centrada em aproximadamente  $1580\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída aos modos de estiramento  $\text{C}=\text{C}$  das estruturas gráfiticas. Sabe-se que a posição e intensidade desta banda podem fornecer informações referentes ao grau de grafitação da amostra, onde deslocamentos para maiores números de onda indicam diminuição no grau de grafitação. Por outro lado, o alargamento da mesma indica uma maior heterogeneidade ou desordem da estrutura.<sup>75</sup> A banda G' (2D) em  $2700\text{ cm}^{-1}$  constitui a ressonância de segunda ordem e está relacionada à ordem estrutural no plano bidimensional,<sup>76</sup> no espectro do grafite essa banda aparece de uma maneira bem intensa, isso se deve ao fato de que no grafite as camadas estão todas organizadas uma em cima da outra, no OG essa banda quase não aparece devido a esse grau de desordem ser mais intenso.



**Figura 14.** Espectros de espalhamento Raman obtidos para as amostras de grafite e óxido de grafeno.



Conforme observado no espectro do grafite, a presença da banda D indica que este material já apresentava defeitos estruturais antes mesmo do processo de oxidação. Após o processo de oxidação do grafite, observou-se que a banda D ficou mais pronunciada quando comparado com o material de partida, consequentemente aumentando a razão  $I_D/I_G$ . Isto é um indicativo da presença de uma maior quantidade de átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  que estão associados a presença de defeitos estruturais e grupos oxigenados, quando comparado ao grafite. A Tabela 3 mostra os valores de  $I_D/I_G$  e a posição das bandas D e G dos materiais.

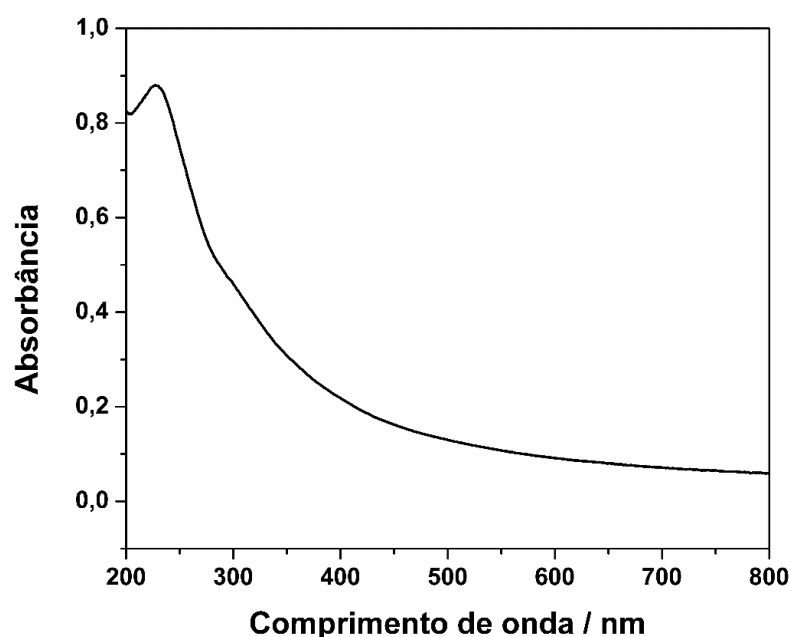
Amostra	Posição da banda D $cm^{-1}$	Posição da banda G $cm^{-1}$	$I_D/I_G$
Grafite	1350	1579	0,34
OG	1342	1586	1,06

**Tabela 3:** Valores de posições da banda D e G e valores de relação  $I_D/I_G$

A posição e intensidade da banda G podem fornecer informações referentes ao grau de grafitização da amostra, onde deslocamentos para maiores números de onda indicam diminuição no grau de grafitização.<sup>75, 77</sup>

#### 4.2.4 Espectroscopia na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis)

Foi realizada análise por espectroscopia UV-Vis da dispersão do OG em água, e o espectro está presente na Figura 15.

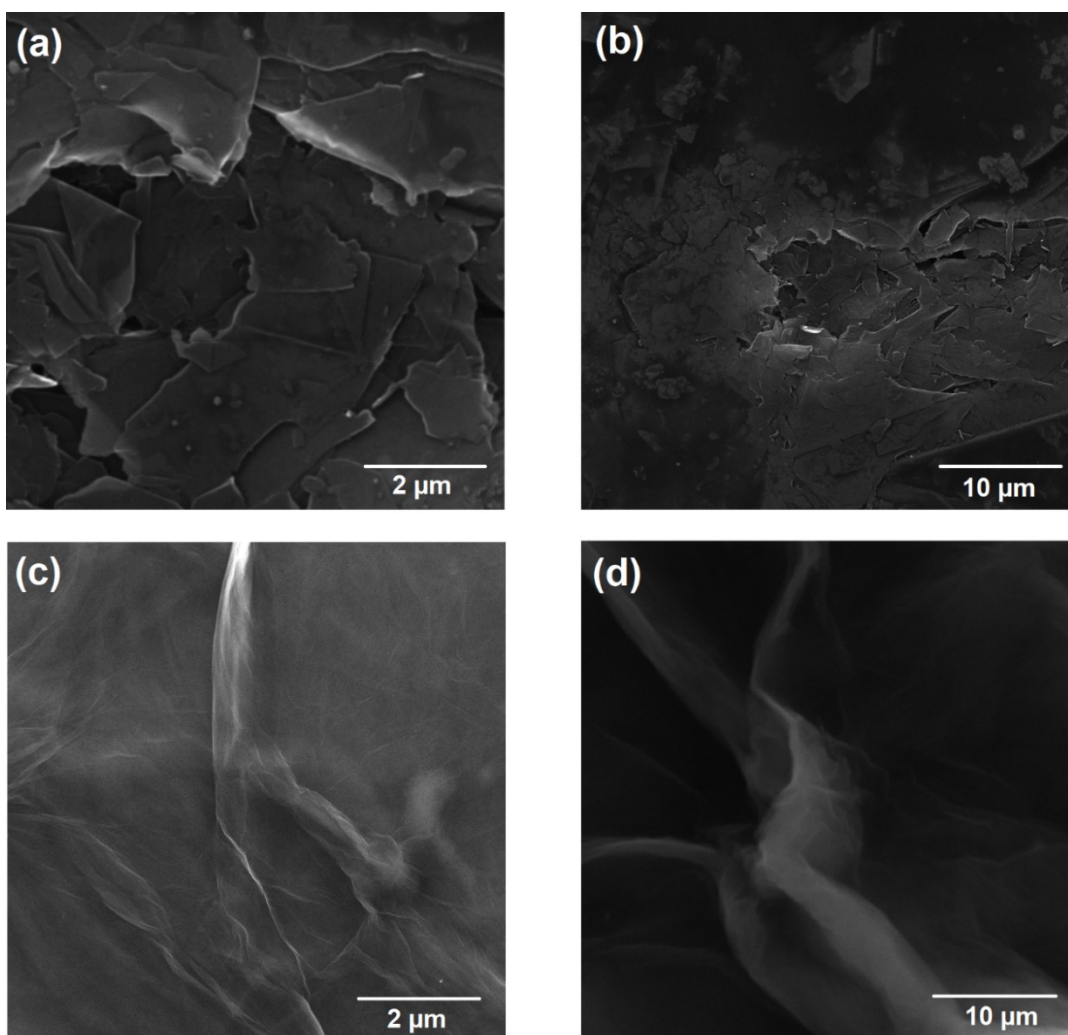


**Figura 15.** Espectro de UV-Vis da dispersão do óxido de grafeno.

Para a amostra de OG, são observadas uma banda em 233 nm atribuída a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  de ligações C-C aromáticas, e outra banda de baixa intensidade em 300 nm atribuída as transições  $n \rightarrow \pi^*$  de ligações C=O.

#### 4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

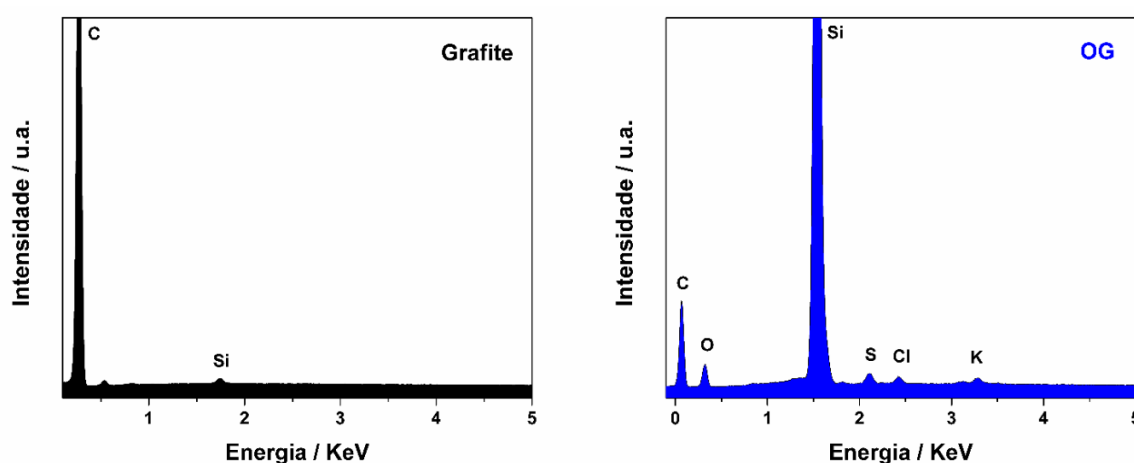
A avaliação da morfologia das amostras do grafite e do OG foi realizada por imagens de MEV. A morfologia do grafite esta representa pelas Figura 16 (a) e (b), onde apresenta agregados na superfície, onde observa-se que os flocos de grafite são formados por um empilhamento compacto de placas. Por outro lado, o OG representado pela Figura 15 (c) e (d) apresenta um aspecto semelhante ao de uma folha de papel amassada com rugas e dobras na superfície. Esta aparência ocorre devido às interações entre grupos funcionais oxigenados presentes entre as folhas e nas bordas.



**Figura 16.** Imagens do grafite flake obtidas por meio de MEV com aumento de 25 (a) e 5 (b) mil vezes. Imagens do OG obtidas por meio de MEV com aumento de 25 (c) e 5 (d) mil vezes

#### 4.2.6 Espectroscopia de raios X por energia dispersiva

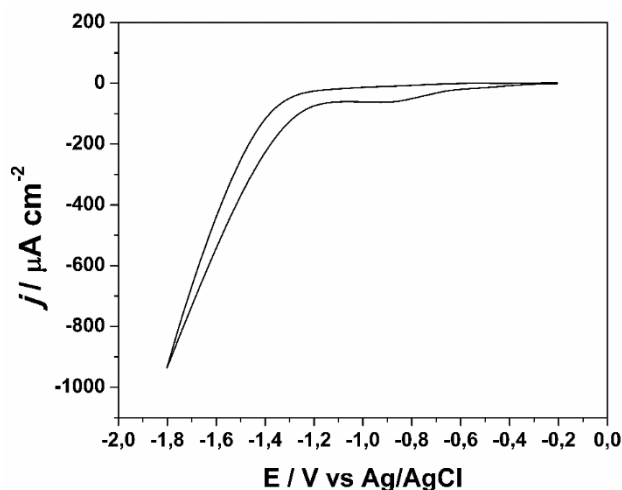
A análise elementar promovida pelo acessório de espectroscopia de raios X por energia dispersiva acoplado ao microscópio eletrônico de varredura permitiu apresentar os elementos componentes das amostras. Os espectros do grafite e do OG estão representados pela Figura 17. É possível observar que o grafite só apresentou os picos do C e Si (substrato), como esperado. Por sua vez o espectro do OG apresenta os picos do S, Cl e K, que são provenientes dos reagentes utilizados para que ocorra a oxidação do material, como também os picos atribuídos ao C, O e Si (substrato).



**Figura 17.** Imagens de espectroscopia de raios X por energia dispersiva para o grafite e o OG

#### 4.3 Estudo do potencial na redução eletroquímica do OG

Para compreender como a faixa de potencial influencia na redução do óxido de grafeno, foi realizado uma voltametria cíclica de uma alíquota de 200  $\mu\text{L}$  de OG ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) depositada por *drop casting* sobre o eletrodo de carbono vítreo (Figura 18).

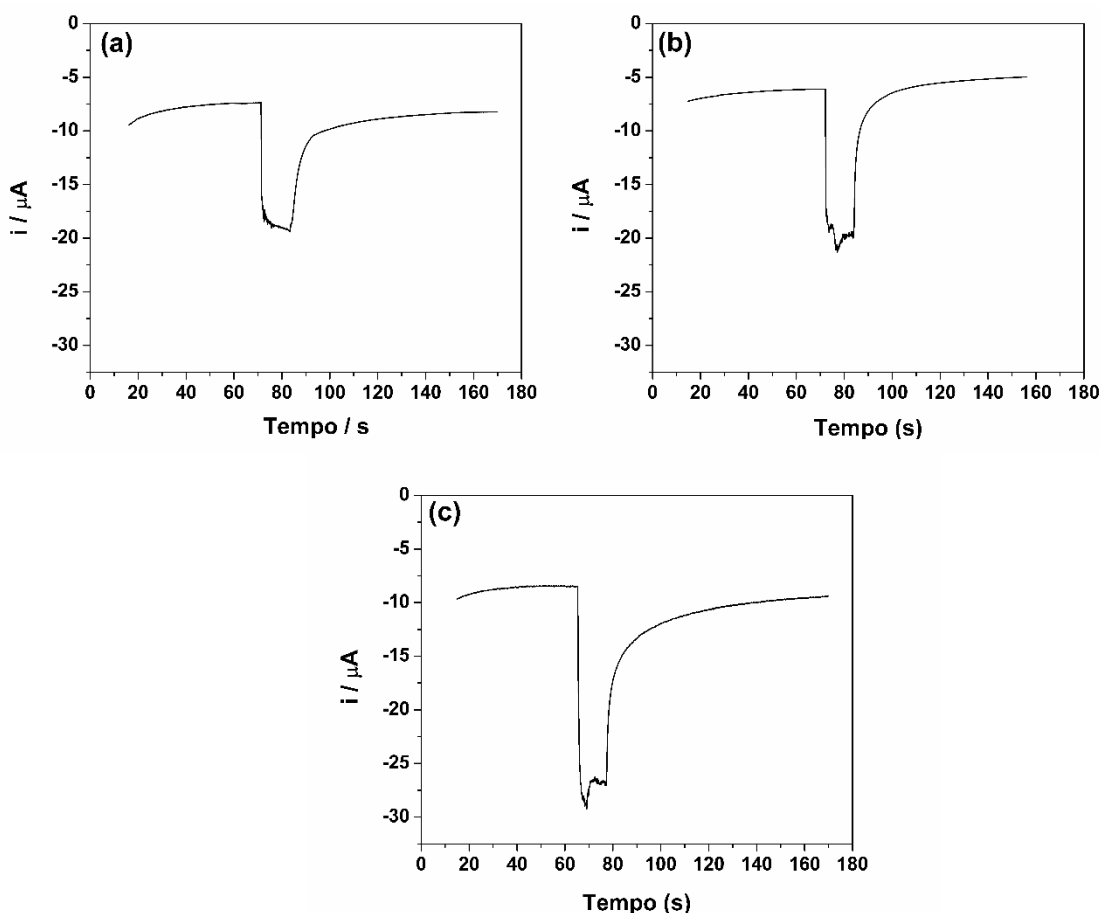


**Figura 18.** Voltamograma cíclico obtido na faixa de potencial de -0,2V até -1,8V.

Foi estudada uma faixa de potencial de -0,2 até -1,8 V onde verificou-se um pico catódico em decorrência da redução do OG, próximo a -0,9 V quando se emprega eletrodos de carbono vítreo. A partir de -1,6 V ocorre a competição com a redução da água, com consequente formação de gás hidrogênio, dificultando o transporte das folhas de OG para a superfície do eletrodo de trabalho, no entanto, como discutido anteriormente, nesse valor de potencial pode ocorrer uma redução de um número maior de grupos oxigenados.

#### 4.4 Redução do OG utilizando BIA

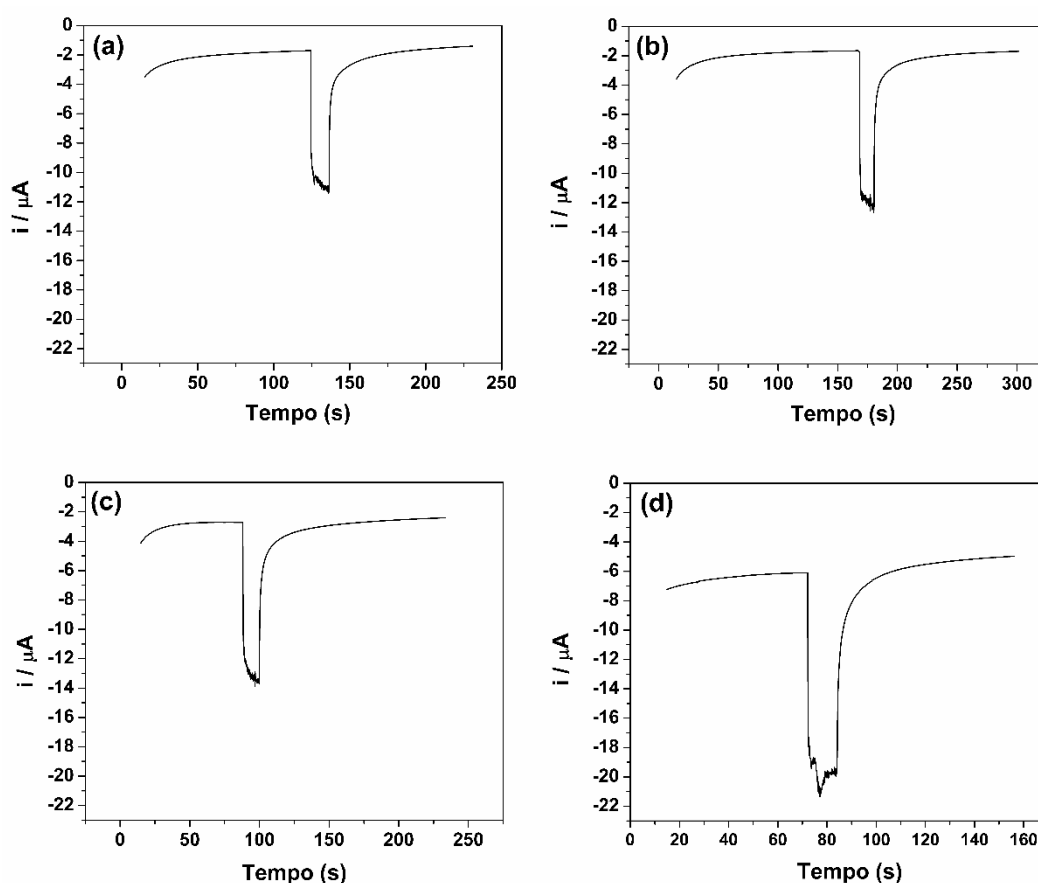
Um método alternativo a voltametria cíclica usado para se fazer a redução de filmes de OG consiste na aplicação de um potencial fixo por um determinado tempo, através da técnica de cronoamperometria. Inicialmente, através do método BIA, foi estudado as seguintes concentrações de OG na injeção: 0,1, 0,5 e 1,0 mg mL<sup>-1</sup>, em um potencial de -1,6 V. Os amperogramas estão mostrados na Figura 19.



**Figura 19.** Amperogramas nas concentrações de injeções de 0,1 (a) 0,5 (b) e 1,0 (c) mg mL<sup>-1</sup> de OG em -1,6 V.

Pode-se observar que a medida que se aumenta a concentração de OG ocorre um aumento na intensidade de corrente. Isso ocorre porque quando aumentamos a concentração também aumenta a quantidade de OG que é reduzido.

Outro estudo realizado, foi sobre o efeito do potencial na redução do OG utilizando uma concentração fixa. A Figura 20 mostra como o efeito do potencial influencia na intensidade de corrente dos cronoamperogramas.

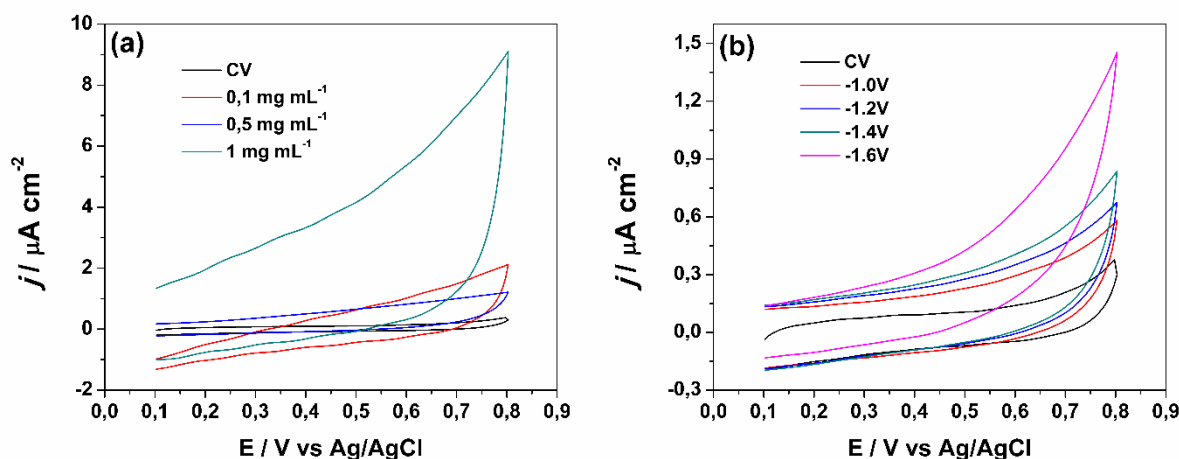


**Figura 20.** Amperogramas nos potenciais de 1,0; 1,2; 1,4 e 1,6 V com concentração de GO de  $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ .

Conforme se aplica potenciais mais negativos ocorre um aumento na intensidade de corrente catódica. Esse fato pode estar relacionado com um processo mais efetivo de redução dos grupos oxigenados na superfície das folhas de óxido de grafeno, com consequente aumento na quantidade de OGr que é depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

#### 4.4.1 Caracterização do OGr obtidos por BIA

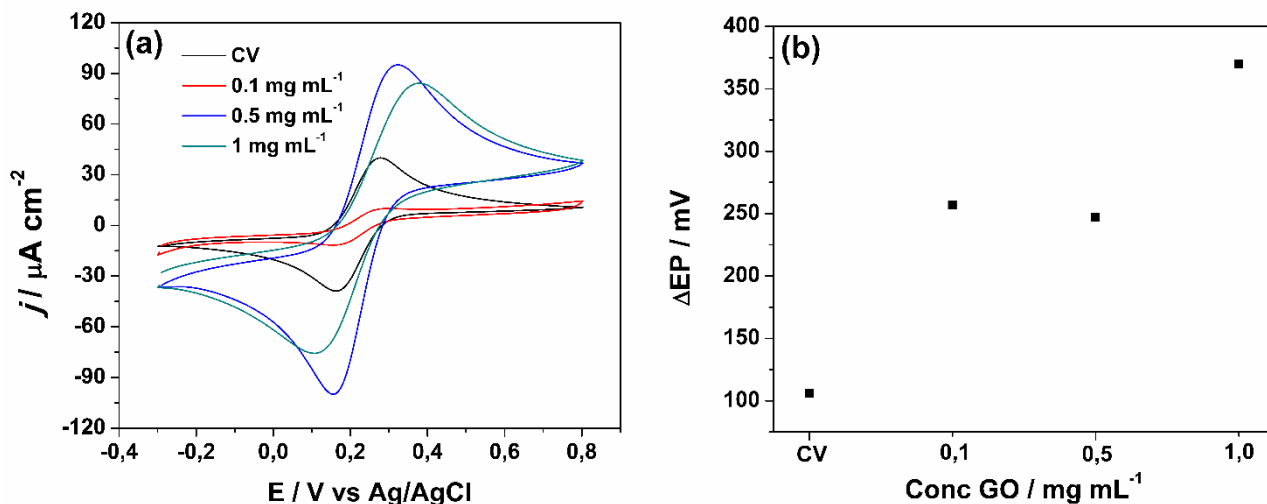
Após a redução do OG, o eletrodo foi lavado com água destilada, e os filmes de OGr sintetizados foram caracterizados em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> numa velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup>. Esse estudo teve como objetivo estudar o efeito da concentração de OG corrente capacitiva do filme de OGr obtido. Os voltamogramas na Figura 21-a-b mostram esses efeitos.



**Figura 21.** Voltamogramas cíclicos dos filmes de OGr sintetizados em diferentes concentrações em um potencial de -1,6 V (a). Voltamogramas cíclicos do OGr sintetizados em diferentes potenciais utilizando uma concentração de 0,5 mg mL<sup>-1</sup> de OG (b). Eletrólito: KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>

A Figura 21-a mostra que os voltamogramas onde a concentração de OG varia de 0,1 a 0,5 mg mL<sup>-1</sup> apresentam uma corrente capacitiva com valores proximos. A medida que se aumenta a concentração da alíquota de OG injetada, a corrente capacitiva também aumenta. Isso ocorre devido a maior concentração na superfície do eletrodo, aumentando assim a área de contato com o eletrólito. Na Figura 21-b é possível observar que à medida que o potencial se torna mais negativo a corrente capacitiva tem maior intensidade. Esse fato pode estar relacionado com uma redução mais efetiva do OG, produzindo mais OGr, sendo que esse último apresenta um caráter mais capacitivo.<sup>78, 79</sup>

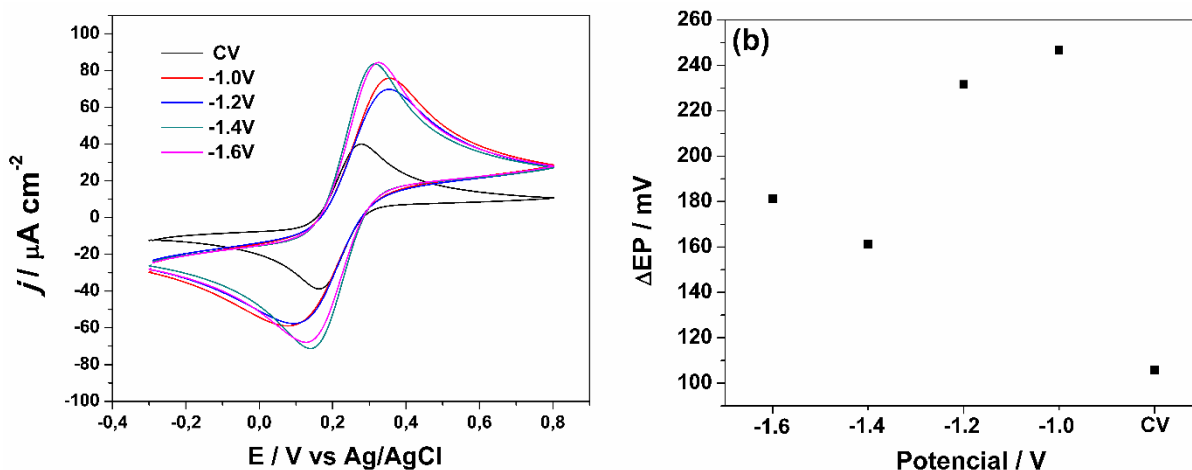
A Figura 22 mostra os perfis voltamétricos obtidos na presença de uma solução 0,1 mmol L<sup>-1</sup> de ferri/ferro na velocidade de varredura de 50 mV s<sup>-1</sup> em diferentes concentrações de injeções de OG.



**Figura 22.** Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de ferri/ferro e KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para o CV em diferentes concentrações de injeções de OG (a). Respectiva variação do  $\Delta\text{E}_p$  (b).

É possível observar que o menor valor de  $\Delta\text{E}_p$  e a maior intensidade de corrente, ocorrem para o valor de concentração de injeção de 0,5 mg mL<sup>-1</sup>. Isso ocorre porque nessa concentração é produzido um OGr de poucas camadas, e a condutividade elétrica aumenta cada vez que diminuimos o número de camadas de grafeno. Os elétrons nos grafenos de muitas camadas podem se deslocar em várias direções, diminuindo assim a condutividade. Em grafeno de poucas camadas os elétrons se deslocam mais rápido devido a menor interação entre as camadas.<sup>80</sup>

A Figura 23 mostra o perfil voltamétrico para o eletrodo de OGr de acordo com a variação do potencial aplicado na redução do OG. É possível observar que à medida que se avança em potenciais mais negativos ocorre um aumento nos valores de  $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ , bem como uma diminuição nos valores de  $\Delta\text{E}_p$ . Esse resultado pode ser atribuído a um aumento no grau de redução do OGr sintetizado. O menor valor de  $\Delta\text{E}_p$  obtido foi utilizando o potencial de -1,4 V, isso pode ter ocorrido porque no potencial de -1,6 V pode ter ocorrido a evolução de bolhas de gás de hidrogênio da redução da água, que por sua vez cria uma barreira física que impede as folhas GO de aproximarem do eletrodo de trabalho para completar o processo de redução eletroquímica.



**Figura 23.** Voltamogramas cíclicos obtidos na presença de ferri/ferro e KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para os diferentes potenciais aplicados em comparação ao eletrodo de carbono vítreo (CV) (a). Variação do  $\Delta\text{E}_p$  (b).

## 5 Conclusões

O método de Hummers modificado se mostrou eficaz para a síntese do óxido de grafeno a partir do grafite. O óxido de grafeno produzido foi de grande qualidade estrutural, como mostraram as diferentes técnicas utilizadas, onde destaca-se a introdução de muitos grupos funcionais oxigenados na estrutura. A técnica de cronoamperometria utilizando o sistema BIA foi utilizada eficientemente para a redução eletroquímica do óxido de grafeno. A metodologia utilizada para redução é inovadora e mostra potencial para modelagem dos materiais obtidos e suas propriedades. Para a análise dos filmes de OGr, foram estudadas as propriedades eletroquímicas, as quais revelaram que a concentração de injeção de 0,5 mg mL<sup>-1</sup> apresentou os melhores valores de intensidade de corrente e  $\Delta\text{E}_p$ . Estudos adicionais do filme de OGr utilizando as técnicas de espectroscopia Raman, EDX e microscopia eletrônica serão realizadas visando confirmar a obtenção do material, bem como uma melhor compreensão de suas propriedades.



## 6 Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2127-2150, 2010.10.1016/j.carbon.2010.01.058
- <sup>2</sup> HEMBACHER, S. et al. Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy. **Proc Natl Acad Sci U S A**, v. 100, n. 22, p. 12539-12542, 2003.10.1073/pnas.2134173100
- <sup>3</sup> K. S. NOVOSELOV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.10.1126/science.1102896
- <sup>4</sup> IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.10.1038/354056a0
- <sup>5</sup> H. W. KROTO, et al. C60: buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162–163, 1985.
- <sup>6</sup> MILDRED S. DRESSELHAUS, P. T. A. Perspectives on the 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene. **ACS Nano**, v. 4, p. 6297–6302, 2010.10.1021/nn1029789
- <sup>7</sup> KUMAR, A.; HUEL, C. Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends (Chapter 3). **Advances in Graphene Science**, 2013.10.5772/55728
- <sup>8</sup> LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385-388, 2008.10.1126/science.1157996
- <sup>9</sup> HLA, S. W. Graphene: Conductivity measurements pick up. **Nat Nanotechnol**, v. 7, n. 11, p. 693-694, 2012.10.1038/nnano.2012.195
- <sup>10</sup> DERETZIS, I.; LA MAGNA, A. Coherent electron transport in quasi one-dimensional carbon-based systems. **The European Physical Journal B**, v. 81, n. 1, p. 15-36, 2011.10.1140/epjb/e2011-20134-x
- <sup>11</sup> J. SCOTT BUNCH, et al. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. **Nano Let**, v. 8 p. 2458–2462, 2008.10.1021/nl801457b
- <sup>12</sup> ALEXANDER A. BALANDIN, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. **Nano Let**, v. 8 p. 902–907, 2008,.10.1021/nl0731872
- <sup>13</sup> GEIM, A. K. Graphene: Status and Prospects. **Science**, v. 324, p. 1530-1534, 2009.10.1126/science.1158877
- <sup>14</sup> EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 38-51, 2013.10.1039/c2nr32629a
- <sup>15</sup> ALWARAPPAN, S. et al. Comparative Study of Single-, Few-, and Multilayered Graphene toward Enzyme Conjugation and Electrochemical Response. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 11, p. 6556-6559, 2012.10.1021/jp211201b

- <sup>16</sup> JOSEPH D. ROY-MAYHEW, et al. Functionalized Graphene as a Catalytic Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. **ACS Nano**, v. 4, p. 6203–6211, 2010.10.1021/nn1016428
- <sup>17</sup> SCHWIERZ, F. Graphene transistors. **Nat Nanotechnol**, v. 5, n. 7, p. 487-496, 2010.10.1038/nnano.2010.89
- <sup>18</sup> HUANG, Y.; LIANG, J.; CHEN, Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors. **Small**, v. 8, n. 12, p. 1805-1834, 2012.10.1002/sml.201102635
- <sup>19</sup> BROWNSON, D. A.; BANKS, C. E. Graphene electrochemistry: an overview of potential applications. **Analyst**, v. 135, n. 11, p. 2768-2778, 2010.10.1039/c0an00590h
- <sup>20</sup> HUANG, L. et al. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. **Nano Research**, v. 4, n. 7, p. 675-684, 2011.10.1007/s12274-011-0123-z
- <sup>21</sup> HUANG, X. et al. Graphene-based composites. **Chem Soc Rev**, v. 41, n. 2, p. 666-686, 2012.10.1039/c1cs15078b
- <sup>22</sup> LIU, Y.; DONG, X.; CHEN, P. Biological and chemical sensors based on graphene materials. **Chem Soc Rev**, v. 41, n. 6, p. 2283-2307, 2012.10.1039/c1cs15270j
- <sup>23</sup> GEIM, A. K., NOBOSELOV, K. S., The rise of graphene. **Nat Mater**, v. 6, p. 183-191, 2007.10.1038/nmat1849
- <sup>24</sup> KRISHNAMOORTHY, K. et al. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, v. 53, p. 38-49, 2013.10.1016/j.carbon.2012.10.013
- <sup>25</sup> DANIELA C. MARCANO, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 4806–4814, 2010.10.1021/nn1006368
- <sup>26</sup> BIN ZHANG, W. H. L., et al. Low-Temperature Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene from Toluene on Electropolished Copper Foils. **ACS Nano**, v. 6 p. 2471–2476, 2012.10.1021/nn204827h
- <sup>27</sup> YI ZHANG, L. Z., AND CHONGWU ZHOU. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, p. 2329–2339, 2013.10.1021/ar300203n
- <sup>28</sup> NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proc Natl Acad Sci U S A**, v. 102, n. 30, p. 10451-10453, 2005.10.1073/pnas.0502848102
- <sup>29</sup> NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. **Reviews of Modern Physics**, v. 83, n. 3, p. 837-849, 2011.10.1103/RevModPhys.83.837

- <sup>30</sup> KIM, K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, n. 7230, p. 706-710, 2009.10.1038/nature07719
- <sup>31</sup> KWON SY, C. C., et al. Growth of semiconducting graphene on palladium. **Nano Lett**, v. 9, p. 3985-3990, 2009. 10.1021/nl902140j
- <sup>32</sup> SUTTER, P. W.; FLEGE, J. I.; SUTTER, E. A. Epitaxial graphene on ruthenium. **Nat Mater**, v. 7, n. 5, p. 406-411, 2008.10.1038/nmat2166
- <sup>33</sup> JOHANN CORAUX, A. T. N. D., CARSTEN BUSSE, AND THOMAS MICHELY. Structural Coherency of Graphene on Ir(111). **Nano Lett**, v. 8, p. 565–570, 2008.10.1021/nl0728874
- <sup>34</sup> XUESONG LI, W. C., et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. **Science**, v. 324, p. 1312-1314, 2009.10.1126/science.1171245
- <sup>35</sup> OLIVEIRA, A. J. G. Z. E. M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Quim. Nova**, v. 36, p. 1533-1539, 2013.10.1590/S0100-40422013001000009
- <sup>36</sup> WILLIAM S. HUMMERS JR., A. R. E. O. Preparation of Graphitic Oxide. **J. Am. Chem. Soc**, v. 80 p. 1339–1339, 1958.10.1021/ja01539a017
- <sup>37</sup> DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chem Soc Rev**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.10.1039/b917103g
- <sup>38</sup> SHEN, J. et al. Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 15, p. 3514-3520, 2009.10.1021/cm901247t
- <sup>39</sup> WU, Z.-S. et al. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. **Carbon**, v. 47, n. 2, p. 493-499, 2009.10.1016/j.carbon.2008.10.031
- <sup>40</sup> WANG, Z. et al. Comparative studies on single-layer reduced graphene oxide films obtained by electrochemical reduction and hydrazine vapor reduction. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 161, 2012.10.1186/1556-276X-7-161
- <sup>41</sup> COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. **Small**, v. 6, n. 6, p. 711-723, 2010.10.1002/sml.200901934
- <sup>42</sup> WANG GX, Y. J., et al. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. **J. Phys. Chem. C**, v. 112 p. 8192–8195, 2008.10.1021/jp710931h

- <sup>43</sup> LOMEDA JR, D. C. et al. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets. **J Am Chem Soc**, v. 130, p. 16201-16206, 2008.10.1021/ja806499w
- <sup>44</sup> STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558-1565, 2007.10.1016/j.carbon.2007.02.034
- <sup>45</sup> JEREMY T. ROBINSON, F. K. P., ERIC S. SNOW, ZHONGQING WEI, PAUL E. SHEEHAN. Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors. **NANO LETTERS**, v. 8, p. 3137-3140, 2008.10.1021/nl8013007
- <sup>46</sup> LI, D. et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nat Nanotechnol**, v. 3, n. 2, p. 101-105, 2008.10.1038/nnano.2007.451
- <sup>47</sup> FAN, X. et al. Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation. **Advanced Materials**, v. 20, n. 23, p. 4490-4493, 2008.10.1002/adma.200801306
- <sup>48</sup> GANGULY, A. et al. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 34, p. 17009-17019, 2011.10.1021/jp203741y
- <sup>49</sup> ACIK, M. et al. The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 40, p. 19761-19781, 2011.10.1021/jp2052618
- <sup>50</sup> D'ANGELO, D. et al. Oxygen Functionalities Evolution in Thermally Treated Graphene Oxide Featured by EELS and DFT Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 9, p. 5408-5414, 2017.10.1021/acs.jpcc.7b00239
- <sup>51</sup> JEONG, H.-K. et al. Thermal stability of graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, v. 470, n. 4-6, p. 255-258, 2009.10.1016/j.cplett.2009.01.050
- <sup>52</sup> LARCIPRETE, R. et al. Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide. **J Am Chem Soc**, v. 133, n. 43, p. 17315-17321, 2011.10.1021/ja205168x
- <sup>53</sup> ZHONG-SHUAI WU, et al. Synthesis of Graphene Sheets with High Electrical Conductivity and Good Thermal Stability by Hydrogen Arc Discharge Exfoliation. **ACS Nano**, v. 3, p. 411-417, 2009.10.1021/nn900020u
- <sup>54</sup> WANG, Z. L. et al. Facile, mild and fast thermal-decomposition reduction of graphene oxide in air and its application in high-performance lithium batteries. **Chem Commun (Camb)**, v. 48, n. 7, p. 976-978, 2012.10.1039/c2cc16239c

- <sup>55</sup> XINGFA GAO, J. J., SHIGERU NAGASE. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. **J. Phys. Chem.**, v. 114, p. 832–842, 2010.10.1021/jp909284g
- <sup>56</sup> PAN, Q. et al. Accelerated Thermal Decomposition of Graphene Oxide Films in Air via in Situ X-ray Diffraction Analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 27, p. 14984-14990, 2016.10.1021/acs.jpcc.6b05031
- <sup>57</sup> LE, G. T. T. et al. Divergent mechanisms for thermal reduction of graphene oxide and their highly different ion affinities. **Diamond and Related Materials**, v. 89, p. 246-256, 2018.10.1016/j.diamond.2018.09.006
- <sup>58</sup> LIU, C. et al. Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films. **Small**, v. 7, n. 9, p. 1203-1206, 2011.10.1002/sml.201002340
- <sup>59</sup> GAO, F. et al. Electrochemically reduced graphene modified carbon ionic liquid electrode for the sensitive sensing of rutin. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 15, p. 5064-5069, 2012.10.1016/j.tsf.2012.03.002
- <sup>60</sup> PING, J. et al. Direct electrochemical reduction of graphene oxide on ionic liquid doped screen-printed electrode and its electrochemical biosensing application. **Biosens Bioelectron**, v. 28, n. 1, p. 204-209, 2011.10.1016/j.bios.2011.07.018
- <sup>61</sup> HILDER, M. et al. Direct electro-deposition of graphene from aqueous suspensions. **Phys Chem Chem Phys**, v. 13, n. 20, p. 9187-9193, 2011.10.1039/c1cp20173e
- <sup>62</sup> SHAO, Y. et al. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications. **J. Mater. Chem.**, v. 20, n. 4, p. 743-748, 2010.10.1039/b917975e
- <sup>63</sup> TOH, S. Y. et al. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 422-434, 2014.10.1016/j.cej.2014.04.004
- <sup>64</sup> HONGHONG, R., et al. Electrochemical Sensors Based on Electrochemically Reduced Graphene Oxide. **PROGRESS IN CHEMISTRY**, v. 28, p. 337-352,, 2016.10.7536/PC150641
- <sup>65</sup> QUINTINO, M. D. S. M. Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (bia) para aplicações analíticas. **Tese de doutorado**, 2003.
- <sup>66</sup> WANG, J. A. Z. T. Batch injection analysis. **Analytical Chemistry**, v. 63, p. 1053 - 1056, 1991.10.1016/0026-265X(92)90011-Q
- <sup>67</sup> PEREIRA, P. F. et al. Fast and Simultaneous Determination of Sulfamethoxazole and Trimethoprim Using Batch Injection Analysis with Amperometric Detection and Boron-Doped Diamond Electrode. **Química Nova**, 2015.10.5935/0100-4042.20150059

- <sup>68</sup> LIMA, A. P. D. Caracterização espectroscópica, microscópica e eletroquímica de eletrodos modificados com diferentes nanotubos de carbono para a detecção de catecol e dopamina. **Dissertação de mestrado**, 2017.
- <sup>69</sup> DANIELA C. et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, p. 4806 - 4814, 2010.10.1021/nn1006368
- <sup>70</sup> GUTZ, J. J. P. L. A. I. G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**, v. 8, p. 673-675, 1996.10.1002/elan.1140080713
- <sup>71</sup> FILHO, J. C. R. Produção de óxido de grafeno via micro-ondas. **Dissertação de mestrado**, 2016.
- <sup>72</sup> YANG, J. et al. Synthesis, characterization and optical property of graphene oxide films. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 12, p. 5056-5060, 2012.10.1016/j.apsusc.2012.01.105
- <sup>73</sup> STANKOVICH, S. et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. **Carbon**, v. 44, n. 15, p. 3342-3347, 2006.10.1016/j.carbon.2006.06.004
- <sup>74</sup> SU, C.-Y. et al. Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 23, p. 5674-5680, 2009.10.1021/cm902182y
- <sup>75</sup> DOMINGUES, S. H. FILMES FINOS, TRANSPARENTES E CONDUTORES BASEADOS EM GRAFENO. **Tese de doutorado**, 2013.
- <sup>76</sup> DRESSELHAUS, M. S. et al. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. **Nano Lett**, v. 10, n. 3, p. 751-758, 2010.10.1021/nl904286r
- <sup>77</sup> FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, n. 1-2, p. 47-57, 2007.10.1016/j.ssc.2007.03.052
- <sup>78</sup> ZHANG, S.-B. et al. Electrochemically reduced graphene oxide and its capacitance performance. **Materials Chemistry and Physics**, v. 148, n. 3, p. 903-908, 2014.10.1016/j.matchemphys.2014.08.068
- <sup>79</sup> ZHANG, Z. et al. Tuning the reduction extent of electrochemically reduced graphene oxide electrode film to enhance its detection limit for voltammetric analysis. **Electrochimica Acta**, v. 139, p. 232-237, 2014.10.1016/j.electacta.2014.06.159
- <sup>80</sup> FANG, X.-Y. et al. Temperature- and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets. **Physics Letters A**, v. 379, n. 37, p. 2245-2251, 2015.10.1016/j.physleta.2015.06.063